

(19)世界知的所有権機関
国際事務局



(43)国際公開日
2002年3月21日 (21.03.2002)

PCT

(10)国際公開番号
WO 02/22548 A1

(51)国際特許分類⁷: C07C 67/58, 67/08, 69/22, 69/44,
69/58 // C10M 105/32, C10N 40:30

(MEMITA, Michimasa) [JP/JP]; 〒661-0045 兵庫県尼崎市武庫豊町3-12-6-1212 Hyogo (JP). 平尾佳二 (HIRAO, Keiji) [JP/JP]; 〒650-0003 兵庫県神戸市中央区山本通4-15-16-101 Hyogo (JP).

(21)国際出願番号: PCT/JP01/07861

(22)国際出願日: 2001年9月10日 (10.09.2001)

(74)代理人: 弁理士 南條博道 (NANJO, Hiromichi); 〒530-0047 大阪府大阪市北区西天満3丁目2番9号 翁ビル5階 Osaka (JP).

(25)国際出願の言語: 日本語

(81)指定国(国内): AU, CN, JP, KR, US.

(26)国際公開の言語: 日本語

(84)指定国(広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

(30)優先権データ:
特願2000-275623 2000年9月11日 (11.09.2000) JP

添付公開書類:
— 国際調査報告書

(71)出願人(米国を除く全ての指定国について): 日本油脂株式会社 (NOF CORPORATION) [JP/JP]; 〒150-6090 東京都渋谷区恵比寿四丁目20番3号 Tokyo (JP).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドスノート」を参照。

(72)発明者; および
(75)発明者/出願人(米国についてのみ): 目見田道政

(54)Title: PROCESS FOR PRODUCING ESTER

(54)発明の名称: エステルの製造方法

(57)Abstract: A process for producing an ester which comprises: a step in which an alcohol is reacted with a carboxylic acid to obtain a crude esterification product; and a step in which 5 to 100 parts by weight of a hydrocarbon solvent is added to 100 parts by weight of the crude esterification product and the resultant mixture is deacidified with an aqueous alkali solution. An alcohol solvent can be further added according to need. The process enables a high-quality ester to be obtained in high yield.

(57)要約:

アルコールとカルボン酸との反応によってエステル化粗生成物を得る工程; および該エステル化粗生成物100重量部に対して、5~100重量部の炭化水素溶媒を添加し、アルカリ水溶液を用いて脱酸する工程; を含むエステルの製造方法。必要に応じてさらにアルコール溶媒を添加することもできる。これによって、高品質のエステルが高収率で得られる、エステルの製造方法を提供すること。

WO 02/22548 A1

THIS PAGE BLANK (USPTO)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

明 細 書

エステルの製造方法

技術分野

5 本発明はエステルの製造方法に関する。さらに詳しくは、高品質で耐熱性に優れたエステルが収率良く得られるエステルの製造方法に関する。

背景技術

エステルは、化粧品、医薬品、食品、電子機器、印刷、潤滑剤などの幅広い分野で使用されている。近年、これらエステルを使用する分野の技術進歩に伴い、エステルの品質に対する要求が高くなっている。例えばトナー用滑剤に使用される高融点エステルワックスでは、シャープメントおよび高耐熱性といった機能が求められている。そのため、低揮発性物質、原料アルコール、原料カルボン酸、水酸基を有するエステル成分などの含有量が少なく、高温での重量減少の小さいエステルが要求されている。また、冷凍機油用に使用されるエステルについては、電気絶縁性が高く、耐熱性のレベルが高いなどの機能が求められる。そのため夾雜物や導電性の不純物が少なく、低酸価、低水酸基価であり、高温での加水分解安定性や熱安定性の優れたエステルが要求されている。

20 エステルは、周知のようにアルコールとカルボン酸との反応により生じる。一般的には、カルボン酸過剰系にてこの反応を行い、得られたエステル化粗生成物から、減圧トッピングにて過剰のカルボン酸を除去する方法、あるいはアルカリ水溶液による脱酸方法、吸着によりカルボン酸を除去する吸着処理方法などを単独または組み合わせることにより製造される。しかし、このうち減圧トッピングのみでは酸価が十分に低減できないだけでなく、高温にさらされるためエステルの熱劣化を招くおそれがあり、品質を損なう要因と

なっている。

そこで、通常は、特開平6-271881号公報、特開平7-118681号公報および特開平9-316479号公報の実施例に記載されるように、エステル化反応終了後、アルカリ水溶液を用いた脱酸方法が採用されている。

しかし、この脱酸方法では、エステルがアルカリ水層に取り込まれて分層不良を起こすという不具合を生じている。特に、高粘度エステルあるいは直鎖の長鎖飽和モノカルボン酸から得られる高融点エステルの場合には、分層不良を起こすか乳化状態となり、酸価が十分に下がらなかったり、収率が著しく低下するという問題が生じている。この問題の解決策として、脱酸処理時の処理混合物に食塩や芒硝などの塩を溶解した温水を添加し、エステル層とアルカリ水層との比重差を大きくし、分離性を改善する方法、あるいは乳化したエステル層とアルカリ層とを含む混合物をそのまま減圧脱水し、ろ過する方法がとられている。しかしながら、これらの方法では十分な改善効果が得られないばかりか、添加した塩や生成したカルボン酸石鹼（カルボン酸の塩）がエステル中に残存し、エステルの品質を著しく低下させるという新たな問題が生じる。

このほか活性白土、シリカゲル、酸性白土およびシリカーアルミナ系の合成吸着剤などの吸着剤を用いて吸着処理する精製方法もとられている。例えば、特開平11-80766号公報の実施例では、吸着処理による精製方法が記載されているが、熱安定性および酸化安定性の点において満足できる品質のエステルは得られない。

発明の開示

本発明は、高品質のエステルが高収率で得られるエステルの製造方法を提供することにある。本発明者らは上記の課題について鋭意検討した結果、これを解決しうる方法を見出した。

本発明のエステルの製造方法は、アルコールとカルボン酸との反応によつてエステル化粗生成物を得る工程、および該エステル化粗生成物 100 重量部に対して、5～100 重量部の炭化水素溶媒を添加し、アルカリ水溶液を用いて脱酸する工程を包含する。

5 好適な実施態様においては、この方法は上記炭化水素溶媒に加えてさらに炭素数 1～3 のアルコール溶媒を、前記エステル化粗生成物 100 重量部に対して 3～50 重量部の割合で添加した後、前記アルカリ水溶液を用いた脱酸を行なうことを包含する。

10 好適な実施態様においては、上記炭化水素溶媒は、トルエン、キシレン、シクロヘキサンおよびノルマルヘプタンでなる群から選択される少なくとも 1 種である。

好適な実施態様においては、上記エステルの融点は 50～100°C である。

15 好適な実施態様においては、上記エステルの 40°C における動粘度は 6 0～50, 000 mm²/s である。

発明を実施するための最良の形態

本発明の方法において、エステルを製造するために用いられるカルボン酸の種類については特に限定されないが、炭素数 5～30 のカルボン酸が好適に用いられる。このようなカルボン酸としては、モノカルボン酸および多価カルボン酸が挙げられ、これらは飽和、不飽和、直鎖、分岐のいずれであってもよい。

25 モノカルボン酸としては、例えば、吉草酸、イソ吉草酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、2-メチルヘキサン酸、3-メチルヘキサン酸、4-メチルヘキサン酸、5-メチルヘキサン酸、2, 2-ジメチルペンタン酸、2-エチルペンタン酸、3-エチルペンタン酸、イソヘプタン酸、オクチル酸、2-エ

チルヘキサン酸、イソオクタン酸、ノナン酸、3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸、イソノナン酸、デカン酸、イソデカン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、アラキン酸、エルカ酸、ベヘン酸、リグノセリン酸、セロチン酸、モンタン酸、メリシン酸などが挙げられる。

多価カルボン酸としては、例えば、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸、トリデカン二酸、カルボキシオクタデカン酸、カルボキシメチルオクタデカン酸、ドコサン二酸、ダイマー酸、フタル酸、イソフタル酸、10 フマル酸、マレイン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸などが挙げられる。

本発明の方法において、エステルを製造するために用いられるアルコール(原料アルコール)の種類については特に限定されないが、好ましくは炭素数5~30のアルコールが用いられる。このようなアルコールは、1価アルコール、多価アルコールおよびこれらアルコールにアルキレンオキシドを付加したエーテル化合物のいずれであってもよい。

上記1価アルコールとしては、ペンタノール、イソペンタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、2-エチルヘキサノール、ノナノール、3, 5, 5-トリメチルヘキサノール、イソノナノール、デカノール、イソデカノール、ラウリルアルコール、ミリスチルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコール、エイコサノール、ドコサノール、テトラコサノール、ヘキサコサノール、オクタコサノール、ノナコサノール、メリシルアルコールなどが挙げられる。

多価アルコールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ポリアルキレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、2, 2, 4-トリメチル-1, 3

一ペンタンジオール、スピログリコール、1, 4-フェニレングリコール、
1, 2, 4-ブタントリオール、1, 2, 5-ペンタントリオール、1, 2,
3, 6-ヘキサンテトロール、2-メチル-1, 2, 4-ブタントリオール、
エリトリット、アラビトール、ソルビトール、マンニトール、ソルビタン、
5 グリセリン、2-メチルプロパントリオール、ネオペンチルグリコール、2,
2-ジエチル-1, 3-プロパンジオール、2-n-ブチル-2-エチル-
1, 3-プロパンジオール、トリメチロールエタン、トリエチロールエタン、
トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、
トリペンタエリスリトール、1, 3, 5-トリヒドロキシメチルベンゼンな
10 どが挙げられる。上記アルコールにアルキレンオキシドが付加したエーテル
化合物において、アルコールに付加するアルキレンオキシドとしては、エチ
レンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシドなどが挙げられる。

本発明に用いられる炭化水素溶媒としては、芳香族炭化水素溶媒および脂
肪族炭化水素溶媒が挙げられる。芳香族炭化水素溶媒としては、ベンゼン、
15 トルエン、キシレンなどが挙げられる。脂肪族炭化水素溶媒としては、イソ
オクタン、n-デカン、イソデカン、n-ウンデカン、シクロペンタン、n
-テトラデカン、n-トリデカン、n-ヘキサデカン、n-ヘキサン、n-
ペնタンなどが挙げられる。これらのうち、中程度の沸点を有するトルエン、
キシレン、シクロヘキサンおよびノルマルヘプタンが特に好ましい。比較的
20 沸点の低い溶媒は安全性の点から取り扱いに注意を要し、さらに沸点の高い
溶媒はエステルからの除去に高温、長時間を要するためである。

原料アルコールとカルボン酸との反応により生じるエステル化粗生成物を
分離するために用いられるアルコール溶媒（分離用アルコール溶媒）として
は、炭素数1～3のアルコールが好ましい。このようなアルコールとしては、
25 メタノール、エタノール、ノルマルプロパノール、イソプロパノールなどが
挙げられる。この分離用アルコールは、脱酸処理時に乳化あるいは分層不良

を起こしやすいエステル化粗生成物、例えば炭素数14以上の直鎖飽和モノカルボン酸から得られる高融点のエステルを含む粗生成物を脱酸する場合に好適に用いられる。

脱酸処理に用いるアルカリ水溶液に含まれるアルカリとしては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属水酸化物、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウムなどのアルカリ金属塩、炭酸アンモニウムなどのアンモニウム塩などが挙げられる。これらのうち、アルカリ金属水酸化物およびアルカリ金属塩が好ましく用いられる。

本発明のエステルの製造方法においては、まず上記カルボン酸と原料アルコールとの反応により、エステル化反応が行なわれる。この反応において、上記カルボン酸と原料アルコールとは、目的とするエステルの特性に応じて、その種類および当量比が適宜選択される。反応は、触媒の存在下または不存在下で、通常120～240℃の温度で行なわれる。このようなエステル化反応により、エステル化粗生成物が得られる。

得られたエステル化粗生成物に、上記炭化水素溶媒が添加される。炭化水素溶媒は、エステル化粗生成物100重量部に対して5～100重量部、好ましくは、5～80重量部、より好ましくは10～60重量部の割合で添加される。炭化水素溶媒の添加量が5重量部未満の場合には、脱酸工程においてエステル化粗生成物とアルカリ水溶液との混合物が、エステル層とアルカリ水層とに分層しにくくなるか、乳化して分離不能となる。100重量部を超える炭化水素溶媒を添加しても、添加量に見合った分層または乳化防止効果の向上がないばかりか、溶媒の除去工程に長時間を要し、生産性が低下する。

脱酸処理時に乳化あるいは分層不良を起こしやすいエステル化粗生成物を処理する際には、上記のように、分離用アルコールを添加するのが好適である。分離用アルコールを添加することにより、より一層脱酸処理時の分層は

良好になり、エステルの収率が向上する。アルコール溶媒の添加量はエステル化粗生成物 100 重量部に対して 50 重量部以下、好ましくは 3～50 重量部、さらに好ましくは、5～30 重量部である。

脱酸処理に用いるアルカリ水溶液に含有されるアルカリの濃度は、好適には 5～20 重量% であり、該水溶液に含有されるアルカリの量はエステル化粗生成物の酸価に対し 1～2 倍当量が適當である。

脱酸処理は、上記エステル化粗生成物、炭化水素溶媒、アルカリ水溶液、および必要に応じてアルコール溶媒を混合し、エステル化粗生成物中に存在する酸をアルカリにより中和することにより行なわれる。通常、上記エステル化粗生成物に炭化水素溶媒および必要に応じてアルコール溶媒を加え、これにアルカリ水溶液を加えて加温し、充分に混合することにより行なわれる。脱酸処理を行なう際の温度は、エステル化粗生成物の粘性などにより適宜選択されるが、通常 50～100°C であり、好ましくは 70～90°C である。50°C より低い温度では、分層不良や乳化を起こす恐れがあり、100°C を超えるとエステルが加水分解する恐れがある。

脱酸処理によりエステルを含む油層（エステル層）とアルカリ水層とに分離するので、このアルカリ水層を除去する。次に、エステル層を、エステル化粗生成物 100 重量部に対して 5～100 重量部の温水あるいは熱水（50～100°C）を用いて水洗する。水洗は、水洗排水がほぼ中性（例えば、pH が 7、あるいはそれを下回る程度）となるまで繰り返し行う。次いで、エステル層に含まれる溶媒を減圧下で留去することにより、目的のエステルが得られる。

得られたエステルは、吸着や蒸留による精製処理により、さらに品質の向上を図ることができる。吸着による精製処理とは吸着剤とエステルとを混合して、濾過し、エステルを回収する処理をいう。吸着剤としては、例えば、活性白土、酸性白土、シリカーアルミナなどを主成分とする合成吸着剤、合

成ゼオライト、活性炭およびシリカゲルなどが挙げられる。前記吸着剤のうち、エステル中の着色物質、樹脂類および不飽和化合物の低減には活性白土および酸性白土が好ましく用いられる。金属イオンの低減には合成ゼオライトが好ましく用いられる。また、エステルの酸化低減および安定性の向上には、活性炭あるいは合成吸着剤が好ましく用いられる。。これらの吸着剤は、エステルに要求される品質、機能、純度などを考慮して、単独で、あるいは組合せて用いられる。

また、蒸留による精製は、エステルの純度を向上するために行われる。蒸留方法に特に制限はないが、分子蒸留によることが好ましい。分子蒸留装置としては、例えば、スミス式蒸留装置が好ましく用いられる。

以上のように本発明のエステルの製造方法においては、所定の量の炭化水素溶媒を使用するため、脱酸処理時に分層不良や乳化を引き起こすことなく、高品質のエステルを高収率で製造することができる。

本発明の製造方法は、種々のタイプのエステルの製造に用いられる。例えば、長鎖カルボン酸に由来し、低揮発性物質の含有量が少ない高融点（例えば、50～100°C）を有するワックスエステル、あるいは、常温で液体であり、熱安定性に優れ、絶縁性の高い高粘度エステル（例えば、40°Cにおける動粘度が60～50, 000 mm²/sのエステル）の製造方法に好適である。

本発明により得られる上記高融点のワックスエステルは、低揮発性物質、原料アルコール、原料カルボン酸、水酸基を有するエステル成分などの含有量が少なく、シャープメルトの融解特性を示す。そのため、トナー用の離型剤などに有效地に使用することができる。

本発明により得られる上記常温で液体の高粘度エステルは、熱安定性および電気絶縁性に優れる。そのため、冷凍機油および特殊グリース油に添加される潤滑剤など、高いレベルの熱安定性および電気絶縁性が要求される用途

に有效地に使用することができる。

(実施例)

以下の実施例によりエステルの製造方法を例示することにより、本発明を
5 具体的に説明するが、本願発明がこの実施例に制限されないことはいうまで
もない。

(実施例 1)

10 温度計、窒素導入管、攪拌機および冷却管を取り付けた 3 リットルの四つ
口フラスコに、ペンタエリスリトール 230.0 g (1.69 mol) および
ステアリン酸 1975.9 g (6.96 mol) を加え、窒素気流下 220°C
で、反応により生じる水を留去しつつ 15 時間常圧で反応を行なった。得ら
れたエステル化粗生成物は 2042.6 g であり、酸価は 10.5 mg KOH
/ g であった。

15 このエステル化粗生成物 1000.0 g にトルエン 200 g およびイソブ
ロパノール 260 g を添加（すなわち、エステル化粗生成物 100 重量部に
対して、炭化水素溶媒を 20 重量部、アルコール溶媒を 26 重量部添加）し、
エステル化粗生成物の酸価の 1.5 倍当量に相当する量の 10% 水酸化カリ
ウム水溶液を加え、70°C で 30 分間攪拌した。30 分間静置して水層部を
20 除去して脱酸工程を終了した。次いで、用いたエステル化粗生成物 100 重
量部に対して 20 重量部のイオン交換水を入れて 70°C で 30 分間攪拌した
後、30 分間静置して水層部を排出した。排水の pH が中性になるまで水洗
を 4 回繰り返した。エステル層を 180°C、1 kPa の条件下で減圧して溶媒
25 を留去し、ろ過を行い、融点 77.3°C、酸価 0.07 mg KOH/g、水酸
基価 0.8 mg KOH/g、色相 (APHA) 50 の最終目的物であるエス
テルを 952.3 g 得た。脱酸処理に供したエステル化粗生成物に対する収

率は 95.2 % であった。

この実施例 1 の脱酸処理時の各条件、分離時の状況、および得られたエステルの収率および物性を表 1 に示す。後述の実施例 2 ~ 14 および比較例 1 ~ 14 の結果も併せて表 1 ~ 3 に示す。

5

(比較例 1)

実施例 1 のエステル化粗生成物 1000.0 g にトルエン 20 g を添加（すなわち、エステル化粗生成物 100 重量部に対して、炭化水素溶媒を 2 重量部添加）し、エステル化粗生成物の酸価の 1.5 倍当量に相当する量の 10 10 % 水酸化カリウム水溶液を加え、90 °C で 30 分間攪拌した。30 分間 静置したが、エステル層とアルカリ水層とが分離せず、全体が乳化状態となり水層を除去できなかった。そこで、10 % 芒硝温水を 100 g 加え、9 0 °C で 30 分間攪拌し、30 分間静置して水層部を排出した。排水の pH が中性になるまで水洗を 4 回繰り返した。エステル層を 180 °C、1 kPa の 15 条件下で減圧して溶媒を留去し、ろ過を行い、融点 75.1 °C、酸価 0.35 mg KOH/g、水酸基価 0.8 mg KOH/g、色相 (APHA) 90 の 最終目的物であるエステルを 903.2 g 得た。脱酸処理に供したエステル化 粗生成物に対する収率は 90.3 % であった。

20

(実施例 2)

温度計、窒素導入管、攪拌機および冷却管を取り付けた 3 リットルの 4 つ 口フラスコに、ペンタエリスリトール 240.0 g (1.76 mol)、パ 25 ルミチン酸 743.4 g (2.90 mol) およびステアリン酸 1237.1 g (4.36 mol) を加え、窒素気流下、220 °C で反応水を留去しつ つ、15 時間常圧で反応を行った。得られたエステル化粗生成物は 2051.8 g であり、酸価は 10.5 mg KOH/g であった。

このエステル化粗生成物 1000.0 g にトルエン 80 g およびイソプロパノール 100 g を添加（すなわち、エステル化粗生成物 100 重量部に対して、炭化水素溶媒を 8 重量部、アルコール溶媒を 10 重量部添加）し、エステル化粗生成物の酸価の 1.5 倍当量に相当する 10% 水酸化カリウム水溶液を加え、70°C で 30 分間、攪拌した。30 分間静置して水層部を除去して脱酸工程を終了した。次いで、用いたエステル化粗生成物 100 重量部に対して 20 重量部のイオン交換水を入れて 70°C で 30 分間攪拌した後、30 分間静置して水層部を排出した。排水の pH が中性になるまで水洗を 5 回繰り返し、エステル層を 180°C、1 kPa の条件下で減圧して溶媒を留去した。次いで、活性白土 SA-1（日本活性白土（株））および活性アルミナ DN-1A（水澤化学工業（株））を各 5 g 入れて吸着処理した。吸着処理温度、圧力および時間は、それぞれ、100°C、1 kPa、3 時間とした。ろ過を行い、融点 67.7°C、酸価 0.2 mg KOH/g、水酸基価 1.5 mg KOH/g、および色相（APHA）60 の最終目的物 941.2 g を得た。脱酸処理に供したエステル化粗生成物に対する収率は 94.1% であった。

（比較例 2）

実施例 2 のエステル化粗生成物 1000.0 g に、イソプロパノール 100 g を添加（すなわち、エステル化粗生成物 100 重量部に対して、アルコール溶媒を 10 重量部添加）し、エステル化粗生成物の酸価の 1.5 倍当量に相当する 10% 水酸化カリウム水溶液を加え、70°C で 30 分間攪拌した。30 分間静置したが、エステル層とアルカリ水層とが分離せず、全体が乳化状態となり水層を除去できなかった。その後、エステル層を 100°C、1 kPa の条件下で減圧して脱水した。次いで、活性白土 SA-1（日本活性白土（株））および活性アルミナ DN-1A（水澤化学工業（株））を各 5 g 入

れて吸着処理した。吸着処理温度、圧力および時間は、それぞれ100°C、
1 kPa、3時間とした。ろ過を行い、融点63.4°C、酸価0.7mgKOH/g、
水酸基価1.5mgKOH/g、および色相(APHA)90の最終目的物94.6gを得た。
脱酸処理に供したエステル化粗生成物に対する収率は94.6%であった。

5

(実施例3)

温度計、窒素導入管、攪拌機および冷却管を取り付けた3リットルの4つ
ロフラスコに、トリメチロールプロパン400.0g(2.98mol)お
よびラウリン酸1842.0g(9.21mol)を加え、窒素気流下、2
10 20°Cで反応水を留去しつつ、15時間常圧で反応を行った。得られたエス
テル化粗生成物は2039.4gであり、酸価は8.8mgKOH/gであ
った。

このエステル化粗生成物1000.0gにノルマルヘプタン50gおよび
15 エタノール100gを添加(すなわち、エステル化粗生成物100重量部に
対して、炭化水素溶媒を5重量部、アルコール溶媒を10重量部添加)し、
エステル化粗生成物の酸価の1.5倍当量に相当する10%水酸化カリウム
水溶液を加え、70°Cで30分間攪拌した。30分間静置して水層部を除去
して脱酸工程を終了した。次いで、用いたエステル化粗生成物100重量部
20 に対して20重量部のイオン交換水を入れて70°Cで30分間攪拌した後、
30分間静置して水層部を排出した。排水のpHが中性になるまで水洗を5
回繰り返し、エステル層を180°C、1kPaの条件下で減圧して溶媒を留
去了した。次いで、活性白土SA-1(日本活性白土(株))および活性アル
ミナDN-1A(水澤化学工業(株))を各5g入れて吸着処理した。吸着
25 処理温度、圧力および時間は、それぞれ、100°C、1kPa、3時間とし
た。ろ過を行い、融点28.0°C、酸価0.2mgKOH/g、水酸基価1.

4 mg KOH/g、および色相 (APHA) 50 の最終目的物 902.1 g を得た。脱酸処理に供したエステル化粗生成物に対する収率は 90.2 % であった。

5 (比較例 3)

実施例 3 のエステル化粗生成物 1000.0 g にメタノール 100 g を添加（すなわち、エステル化粗生成物 100 重量部に対して、アルコール溶媒を 10 重量部添加）し、エステル化粗生成物の酸価の 1.5 倍当量に相当する 10% 水酸化カリウム水溶液を加え、60 °C で 30 分間攪拌した。30 分間静置したところ、エステル層とアルカリ水層との間に一部乳化層ができるが、水層部を排出した。排水の pH が中性になるまで水洗を 5 回繰り返し、エステル層を 100 °C、1 kPa の条件下で減圧をして脱水した。次いで、活性白土 SA-1（日本活性白土（株））および活性アルミナ DN-1A（水澤化学工業（株））を各 5 g 入れて吸着処理した。吸着処理温度、圧力および時間は、それぞれ 100 °C、1 kPa、3 時間とした。ろ過を行い、融点 24.5 °C、酸価 0.4 mg KOH/g、水酸基価 1.4 mg KOH/g、および色相 (APHA) 90 の最終目的物 843.1 g を得た。脱酸処理に供したエステル化粗生成物に対する収率は 84.3 % であった。

20 (実施例 4)

温度計、窒素導入管、攪拌機および冷却管を取り付けた 3 リットルの 4 口フラスコに、トリメチロールプロパン 340.0 g (2.53 mol) およびパルミチン酸 2004.0 g (7.83 mol) を加え、窒素気流下、220 °C で反応水を留去しつつ 15 時間常圧で反応を行った。得られたエステル化粗生成物は 2163.1 g であり、酸価は 9.2 mg KOH/g であった。

このエステル化粗生成物 1000.0 g にシクロヘキサン 150 g および
エタノール 100 g を添加（すなわち、エステル化粗生成物 100 重量部に
対して、炭化水素溶媒を 15 重量部、アルコール溶媒を 10 重量部添加）し、
エステル化粗生成物の酸価の 1.5 倍当量に相当する 10 % 水酸化カリウム
5 水溶液を加え、70 °C で 30 分間攪拌した。30 分間静置して水層部を除去
して脱酸工程を終了した。次いで、用いたエステル化粗生成物 100 重量部
に対して 20 重量部のイオン交換水を入れて 70 °C で 30 分間攪拌した後、
10 30 分間静置して水層部を排出した。排水の pH が中性になるまで水洗を 5
回繰り返し、エステル層を 180 °C、1 kPa の条件下で減圧して溶媒を留
去した。次いで、キヨーワード 500 SH（協和化学工業（株））を 5 g 入
れて吸着処理した。吸着処理温度、圧力および時間は、それぞれ 100 °C、
1 kPa、3 時間とした。ろ過を行い、融点 45.5 °C、酸価 0.4 mg KOH/g、
15 水酸基価 2.2 mg KOH/g、および色相（APHA）60 の
最終目的物 951.2 g を得。脱酸処理に供したエステル化粗生成物に対する
収率は 95.1 % であった。

（比較例 4）

実施例 4 のエステル化粗生成物 1000.0 g に、シクロヘキサン 15 g
を添加（すなわち、エステル化粗生成物 100 重量部に対して、炭化水素溶
媒を 1.5 重量部添加）し、エステル化粗生成物の酸価の 1.5 倍当量に相
当する 10 % 水酸化カリウム水溶液を加え、70 °C で 30 分間攪拌した。3
0 分間静置したがエステル層とアルカリ層とが分離せず、全体が乳化状態と
なり水層を除去できなかった。そこで、10 % 芒硝温水を 100 g 加え、7
0 °C で 30 分間攪拌した後、30 分間静置して水層部を排出した。排水の pH
25 が中性になるまで水洗を 5 回繰り返し、エステル層を 180 °C、1 kPa
の条件下で減圧して溶媒を留去した。次いで、キヨーワード 500 SH（協

和化学工業（株））を 5 g 添加して吸着処理した。吸着処理温度、圧力および時間は、それぞれ、100°C、1 kPa、3 時間とした。ろ過を行い、融点 42.5°C、酸価 1.2 mg KOH/g、水酸基価 2.2 mg KOH/g、および色相（APHA）80 の最終目的物 913.3 g を得た。脱酸処理に供したエステル化粗生成物に対する収率は 91.3 % であった。

（実施例 5）

温度計、窒素導入管、攪拌機および冷却管を取り付けた 3 リットルの 4 つ口フラスコに、トリメチロールメタン 160.0 g (2.08 mol) およびアラキン酸 2000.0 g (6.41 mol) を加え、窒素気流下、220°C で反応水を留去しつつ 15 時間常圧で反応を行った。得られたエステル化粗生成物は 2006.8 g であり、酸価は 9.0 mg KOH/g であった。

このエステル化粗生成物 1000.0 g にキシレン 100 g およびイソプロパノール 100 g を添加（すなわち、エステル化粗生成物 100 重量部に対して、炭化水素溶媒を 10 重量部、アルコール溶媒を 10 重量部添加）し、エステル化粗生成物の酸価の 1.5 倍当量に相当する 10% 水酸化カリウム水溶液を加え、70°C で 30 分間攪拌した。30 分間静置して水層部を除去して脱酸工程を終了した。次いで、用いたエステル化粗生成物 100 重量部に対して 20 重量部のイオン交換水を入れて 70°C で 30 分間攪拌した後、30 分間静置して水層部を排出した。排水の pH が中性になるまで水洗を 5 回繰り返し、エステル層を 180°C、1 kPa の条件下で減圧して溶媒を留去した。次いで、キヨーワード 500 SH（協和化学工業（株））を 5 g 添加して吸着処理した。吸着処理温度、圧力および時間は、それぞれ、100°C、1 kPa、3 時間とした。ろ過を行い、融点 74.0°C、酸価 0.2 mg KOH/g、水酸基価 3.3 mg KOH/g、および色相（APHA）40 の最終目的物 948.2 g を得た。脱酸処理に供したエステル化粗生成

物に対する収率は 94.8 % であった。

(比較例 5)

実施例 5 のエステル化粗生成物 1000.0 g に、キヨーワード 500 S H (協和化学工業 (株)) を 5 g 添加して吸着処理した。吸着処理温度、圧力および時間は、それぞれ、100°C、1 kPa、3 時間とした。ろ過を行い、融点 68.2°C、酸価 8.9 mg KOH/g、水酸基価 3.3 mg KOH/g、および色相 (APHA) 140 の最終目的物 965.2 g を得た。脱酸処理に供したエステル化粗生成物に対する収率は 96.5 % であった。

10

(実施例 6)

温度計、窒素導入管、攪拌機および冷却管を取り付けた 3 リットルの 4 口フラスコに、グリセリン 300.0 g (3.26 mol) およびラウリン酸 2013.0 g (10.07 mol) を加え、窒素気流下、220°C で反応水を留去しつつ 15 時間常圧で反応を行った。得られたエステル化粗生成物は 2115.7 g であり、酸価は 6.9 mg KOH/g であった。

このエステル化粗生成物 1000.0 g にシクロヘキサン 50 g およびイソプロパノール 100 g を添加 (すなわち、エステル化粗生成物 100 重量部に対して、炭化水素溶媒を 5 重量部、アルコール溶媒を 10 重量部添加) し、エステル化粗生成物の酸価の 1.5 倍当量に相当する 10% 水酸化カリウム水溶液を加え、70°C で 30 分間攪拌した。30 分間静置して水層部を除去して脱酸工程を終了した。次いで、用いたエステル化粗生成物 100 重量部に対して 20 重量部のイオン交換水を入れて 70°C で 30 分間攪拌した後、30 分間静置して水層部を排出した。排水の pH が中性になるまで水洗を 5 回繰り返し、エステル層を 180°C、1 kPa の条件下で減圧して溶媒を留去した。次いで、活性白土 SA-1 (日本活性白土 (株)) および活性

アルミナDN-1A（（水澤化学工業（株））を各5g入れて吸着処理した。吸着処理温度、圧力および時間は、それぞれ100°C、1kPa、3時間とした。ろ過を行い、融点46.4°C、酸価0.2mgKOH/g、水酸基価1.5mgKOH/g、および色相（APHA）40の最終目的物925.5gを得た。脱酸処理に供したエステル化粗生成物に対する収率は92.5%であった。

（比較例6）

実施例6のエステル化粗生成物1000.0gに、エステル化粗生成物の酸価の1.5倍当量に相当する10%水酸化カリウム水溶液を加え、70°Cで30分間攪拌した。30分間静置したが、エステル層とアルカリ水層とが分離せず、全体が乳化状態となり水層を除去できなかった。そこで、10%芒硝温水を100g加え、70°Cで30分間攪拌した後、30分間静置して水層部を排出した。排水のpHが中性になるまで水洗を5回繰り返し、エステル層を180°C、1kPaの条件下で減圧して溶媒を留去した。

次いで、活性白土SA-1（日本活性白土（株））および活性アルミナDN-1A（（水澤化学工業（株））を各5g入れて吸着処理した。吸着処理温度、圧力および時間は、それぞれ100°C、1kPa、3時間とした。ろ過を行い、融点42.1°C、酸価0.7mgKOH/g、水酸基価1.5mgKOH/g、および色相（APHA）80の最終目的物861.2gを得た。脱酸処理に供したエステル化粗生成物に対する収率は86.1%であった。

（実施例7）

温度計、窒素導入管、攪拌機および冷却管を取り付けた3リットルの四つ口フラスコに、ジペンタエリスリトール300.0g(1.18mol)、パ

ルミチン酸 1993.2 g (7.79 mol) およびパラトルエンスルホン酸 2.3 g を加え、窒素気流下 220°C で、反応により生じる水を留去しつつ 15 時間常圧で反応を行なった。得られたエステル化粗生成物は 2144.2 g であり、酸価は 21.1 mg KOH/g であった。

このエステル化粗生成物 1000.0 g にシクロヘキサン 230 g およびエタノール 120 g を添加（すなわち、エステル化粗生成物 100 重量部に対して、炭化水素溶媒を 23 重量部、アルコール溶媒を 12 重量部添加）し、エステル化粗生成物の酸価の 1.5 倍当量に相当する量の 10% 水酸化カリウム水溶液を加え、75°C で 30 分間攪拌した。30 分間静置して水層部を除去して脱酸工程を終了した。次いで、用いたエステル化粗生成物 100 重量部に対して 20 重量部のイオン交換水を入れて 75°C で 30 分間攪拌した後、30 分間静置して水層部を排出した。排水の pH が中性になるまで水洗を 4 回繰り返した。エステル層を 180°C、1 kPa の条件下で減圧して溶媒を留去し、ろ過を行い、融点 73.2°C、酸価 0.09 mg KOH/g、水酸基価 1.2 mg KOH/g、色相 (APHA) 60 の最終目的物であるエストルを 889.4 g 得た。脱酸処理に供したエステル化粗生成物に対する収率は 88.9 % であった。

(比較例 7)

実施例 7 のエステル化粗生成物 1000.0 g に対し、その酸価の 1.5 倍当量に相当する量の 10% 水酸化カリウム水溶液を加え、90°C で 30 分間攪拌した。30 分間静置したが、エステル層とアルカリ水層とが分離せず、全体が乳化状態となり水層を除去できなかった。そこで、20% 芒硝温水を 250 g 加え、90°C で 30 分間攪拌し、30 分間静置して水層部を排出した。排水の pH が中性になるまで水洗を 4 回繰り返した。エステル層を 90°C、1 kPa の条件下で減圧脱水し、ろ過を行い、融点 71.8°C、酸価 0.

60 mg KOH/g、水酸基価 1.2 mg KOH/g、色相 (APHA) 100 の最終目的物であるエステルを 843.3 g 得た。脱酸処理に供したエステル化粗生成物に対する収率は 84.3 % であった。

5 (実施例 8)

温度計、窒素導入管、攪拌機および冷却管を取り付けた 3 リットルの四つ口フラスコに、ベヘニルアルコール 1050.0 g (3.22 mol)、ベヘン酸 1127.9 g (3.32 mol) およびパラトルエンスルホン酸 2.2 g を加え、窒素気流下 220 °C で、反応により生じる水を留去しつつ、15 時間、常圧で反応した。得られたエステル化粗生成物は 2107.2 g であり、酸価は 8.9 mg KOH/g であった。このエステル化粗生成物 1000.0 g にトルエン 130 g、キシレン 60 g、イソプロパノール 30 g およびエタノール 240 g を添加（すなわち、エステル化粗生成物 100 重量部に対して、炭化水素溶媒を 19 重量部、アルコール溶媒を 27 重量部添加）し、エステル化粗生成物の酸価の 1.5 倍当量に相当する量の 10% 水酸化カリウム水溶液を加え、75 °C で 30 分間攪拌した。30 分間静置して水層部を除去して脱酸工程を終了した。次いで、用いたエステル化粗生成物 100 重量部に対して 20 重量部のイオン交換水を入れて 70 °C で 30 分間攪拌した後、30 分間静置して水層部を排出した。排水の pH が中性になるまで水洗を 4 回繰り返した。エステル層を 180 °C、1.0 kPa の条件下で減圧して溶媒を留去し、ろ過を行い、融点 73.0 °C、酸価 0.08 mg KOH/g、水酸基価 0.9 mg KOH/g、色相 (APHA) 55 の最終目的物であるエステルを 954.4 g 得た。脱酸処理に供したエステル化粗生成物に対する収率は 95.4 % であった。

実施例8のエステル化粗生成物1000.0gに対し、ガレオンアースV2(水澤化学工業(株))およびトミタAD300P(富田製薬(株))を各々10gずつ加えて吸着処理した。吸着処理温度、圧力および時間は、それぞれ100°C、1kPa、および3時間とした。ろ過を行ない、融点70.1°C、酸価8.4mgKOH/g、水酸基価0.9mgKOH/g、および色相(APHA)90の最終目的物であるエステルを973.6g得た。吸着に供したエステル化粗生成物に対する収率は97.4%であった。

(実施例9)

温度計、窒素導入管、攪拌機および冷却管を取り付けた3リットルの4つロフラスコに、ステアリルアルコール1800.0g(6.69mol)およびトリメリット酸482.8g(2.30mol)を加え、窒素気流下、220°Cで反応水を留去しつつ15時間常圧で反応を行った。得られたエステル化粗生成物は2140.7gであり、酸価は10.1mgKOH/gであった。

このエステル化粗生成物1000.0gにトルエン100gおよびエタノール120gを添加(すなわち、エステル化粗生成物100重量部に対して、炭化水素溶媒を10重量部、アルコール溶媒を12重量部添加)し、エステル化粗生成物の酸価の1.5倍当量に相当する10%水酸化カリウム水溶液を加え、70°Cで30分間攪拌した。30分間静置して水層部を除去して脱酸工程を終了した。次いで、用いたエステル化粗生成物100重量部に対して20重量部のイオン交換水を入れて70°Cで30分間攪拌した後、30分間静置して水層部を排出した。排水のpHが中性になるまで水洗を5回繰り返し、エステル層を180°C、1kPaの条件下で減圧して溶媒を留去した。次いで、活性白土SA-1(日本活性白土(株))および活性アルミナDN-1A((水澤化学工業(株))を各5g入れて吸着処理した。吸着処理温

度、圧力および時間は、それぞれ100°C、1kPa、3時間とした。ろ過を行い、融点68.2°C、酸価0.3mgKOH/g、水酸基価2.7mgKOH/g、および色相(APHA)55の最終目的物943.2gを得た。脱酸処理に供したエステル化粗生成物に対する収率は94.3%であった。

5

(比較例9)

実施例9のエ斯特化粗生成物1000.0gに、活性白土SA-1(日本活性白土(株))および活性アルミナDN-1A((水澤化学工業(株)))を各5g入れて吸着処理した。吸着処理温度、圧力および時間は、
10 それぞれ100°C、1kPa、3時間とした。ろ過を行い、融点65.4°C、酸価9.9mgKOH/g、水酸基価2.7mgKOH/g、および色相(APHA)100の最終目的物968.3gを得た。脱酸処理に供したエ斯特化粗生成物に対する収率は96.8%であった。

15

(実施例10)

温度計、窒素導入管、攪拌機および冷却管を取り付けた3リットルの4つ口フラスコに、ラウリルアルコール1400.0g(7.57mol)およびテレフタル酸819.0g(3.90mol)を加え、窒素気流下、220°Cで反応水を留去しつつ15時間常圧で反応を行った。得られたエ斯特化粗生成物は2062.0gであり、酸価は9.9mgKOH/gであった。
20

このエ斯特化粗生成物1000.0gにトルエン150gおよびイソプロパノール100gを添加(すなわち、エ斯特化粗生成物100重量部に対して、炭化水素溶媒を15重量部、アルコール溶媒を10重量部添加)し、エ斯特化粗生成物の酸価の1.5倍当量に相当する10%水酸化カリウム水溶液を加え、80°Cで30分間攪拌した。30分間静置して水層部を除去して脱酸工程を終了した。次いで、用いたエ斯特化粗生成物100重量部

に対して 20 重量部のイオン交換水を入れて 80 °C で 30 分間攪拌した後、
30 分間静置して水層部を排出した。排水の pH が中性になるまで水洗を 5
回繰り返し、エステル層を 180 °C、1 kPa の条件下で減圧して溶媒を留
去した。次いで、活性炭白鷺 C (武田薬品工業(株)) を 5 g 入れて吸着処
理した。吸着処理温度、圧力および時間は、それぞれ 100 °C、1 kPa、
3 時間とした。ろ過を行い、融点 68.2 °C、酸価 0.2 mg KOH/g、
水酸基価 3.2 mg KOH/g、および色相 (APHA) 70 の最終目的物
93.6.4 g を得た。脱酸処理に供したエステル化粗生成物に対する収率は
93.6 % であった。

10

(比較例 10)

実施例 10 のエステル化粗生成物 1000.0 g に、トルエン 20 g を添
加 (すなわち、エステル化粗生成物 100 重量部に対して、炭化水素溶媒を
2 重量部添加) し、エステル化粗生成物の酸価の 1.5 倍当量に相当する 1
15 0 % 水酸化カリウム水溶液を加え、80 °C で 30 分間攪拌した。30 分間静
置したがエステル層とアルカリ層とが分離せず、全体が乳化状態となり水層
を除去できなかった。その後、エステル層を 80 °C、1 kPa の条件下で減
圧をして脱水した。次いで、活性炭白鷺 C (武田薬品工業(株)) を 5 g 入
れて吸着処理した。吸着処理温度、圧力および時間は、それぞれ 100 °C、
20 1 kPa、3 時間とした。ろ過を行い、融点 66.4 °C、酸価 0.8 mg K
OH/g、水酸基価 3.2 mg KOH/g、および色相 (APHA) 150 の最終目的物
95.0.2 g を得た。脱酸処理に供したエステル化粗生成物に対する収率は
95.0 % であった。

25

(実施例 11)

温度計、窒素導入管、攪拌機および冷却管を取り付けた 3 リットルの 4 つ

ロフラスコに、ラウリルアルコール 1400.0 g (7.57 mol) およびテレフタル酸 819.0 g (3.90 mol) を加え、窒素気流下、220°Cで反応水を留去しつつ 15 時間常圧で反応を行った。得られたエステル化粗生成物は 2062.0 g であり、酸価は 9.9 mg KOH/g であった。

このエステル化粗生成物 1000.0 g にトルエン 150 g およびイソプロパノール 100 g を添加（すなわち、エステル化粗生成物 100 重量部に対して、炭化水素溶媒を 15 重量部、アルコール溶媒を 10 重量部添加）し、エステル化粗生成物の酸価の 1.5 倍当量に相当する 10% 水酸化カリウム水溶液を加え、80°Cで 30 分間攪拌した。30 分間静置して水層部を除去して脱酸工程を終了した。次いで、用いたエステル化粗生成物 100 重量部に対して 20 重量部のイオン交換水を入れて 80°Cで 30 分間攪拌した後、30 分間静置して水層部を排出した。排水の pH が中性になるまで水洗を 5 回繰り返し、エステル層を 180°C、1 kPa の条件下で減圧して溶媒を留去し、ろ過を行い、融点 68.1°C、酸価 0.4 mg KOH/g、水酸基価 3.2 mg KOH/g、および色相 (APHA) 140 の最終目的物 952.3 g を得た。脱酸処理に供したエステル化粗生成物に対する収率は 95.2% であった。

(比較例 1-1)

実施例 1-1 のエステル化粗生成物 1000.0 g に、トルエン 20 g を添加（すなわち、エステル化粗生成物 100 重量部に対して、炭化水素溶媒を 2 重量部添加）し、エステル化粗生成物の酸価の 1.5 倍当量に相当する 10% 水酸化カリウム水溶液を加え、80°Cで 30 分間攪拌した。30 分間静置したがエステル層とアルカリ層とが分離せず、全体が乳化状態となり水層を除去できなかった。その後、エステル層を 80°C、1 kPa の条件下で減圧をして脱水し、ろ過を行い、融点 66.2°C、酸価 0.9 mg KOH/g、

水酸基価 3. 2 mg KOH/g、および色相 (APHA) 250 の最終目的物 962. 1 g を得た。脱酸処理に供したエステル化粗生成物に対する収率は 96. 2 % であった。

5 (実施例 12)

温度計、窒素導入管、攪拌機および冷却管を取り付けた 3 リットルの 4 つ口フラスコに、1, 4-ブタンジオール 300. 0 g (3. 33 mol) およびステアリン酸 1947. 8 g (6. 86 mol) を加え、窒素気流下、220°C で反応水を留去しつつ 15 時間常圧で反応し、水酸基価が 5 mg KOH/g 以下となった時点で反応を終了した。このとき得られたエステル化粗生成物は 2106. 7 g であり、酸価は 9. 7 mg KOH/g であった。

このエステル化粗生成物 1000. 0 g にシクロヘキサン 200 g およびエタノール 100 g を添加（すなわち、エステル化粗生成物 100 重量部に対して、炭化水素溶媒を 20 重量部、アルコール溶媒を 10 重量部添加）し、
15 エステル化粗生成物の酸価の 1. 5 倍当量に相当する 10% 水酸化カリウム水溶液を加え、80°C で 30 分間攪拌した。30 分間静置して水層部を除去して脱酸工程を終了した。次いで、用いたエステル化粗生成物 100 重量部に対して 20 重量部のイオン交換水を入れて 80°C で 30 分間攪拌した後、
30 分間静置して水層部を排出した。排水の pH が中性になるまで水洗を 5 回繰り返し、エステル層を 180°C、1 kPa の条件下で減圧して溶媒を留去した。次いで、活性炭白鷺 C (武田薬品工業(株)) を 5 g 入れて吸着処理した。吸着処理温度、圧力および時間は、それぞれ 100°C、1 kPa、
20 3 時間とした。ろ過を行い、融点 69. 0°C、酸価 0. 2 mg KOH/g、
25 水酸基価 3. 4 mg KOH/g、および色相 (APHA) 80 の最終目的物 915. 1 g を得た。脱酸処理に供したエステル化粗生成物に対する収率は 91. 5 % であった。

(比較例 1 2)

実施例 1 2 のエステル化粗生成物 1 0 0 0. 0 g に、シクロヘキサン 2 0 g を添加（すなわち、エステル化粗生成物 1 0 0 重量部に対して、炭化水素溶媒を 2 重量部添加）し、エステル化粗生成物の酸価の 1. 5 倍当量に相当する 1 0 % 水酸化カリウム水溶液を加え、8 0 °C で 3 0 分間攪拌した。3 0 分間静置したがエステル層とアルカリ層とが分離せず、全体が乳化状態となり水層を除去できなかった。その後、エステル層を 1 0 0 °C 、 1 k P a の条件下で減圧をして脱水した。次いで、活性炭白鷺 C （武田薬品工業（株））を 5 g 入れて吸着処理した。吸着処理温度、圧力および時間は、それぞれ 1 0 0 °C 、 1 k P a 、 3 時間とした。ろ過を行い、融点 6 5. 9 °C 、酸価 0. 8 m g KOH/g 、水酸基価 3. 4 m g KOH/g 、および色相（A P H A）1 5 0 の最終目的物 9 5 0. 2 g を得た。脱酸処理に供したエステル化粗生成物に対する收率は 9 5. 0 % であった。

15

(実施例 1 3)

温度計、窒素導入管、攪拌機および冷却管を取り付けた 3 リットルの 4 つ口フラスコに、1, 4-ブタンジオール 3 0 0. 0 g (3. 3 3 m o l) およびステアリン酸 1 9 4 7. 8 g (6. 8 6 m o l) を加え、窒素気流下、2 2 0 °C で反応水を留去しつつ 1 5 時間常圧で反応し、水酸基価が 5 m g KOH/g 以下となった時点で反応を終了した。このとき得られたエステル化粗生成物は 2 1 0 6. 7 g であり、酸価は 9. 7 m g KOH/g であった。

25

このエステル化粗生成物 1 0 0 0. 0 g にシクロヘキサン 2 0 0 g およびエタノール 1 0 0 g を添加（すなわち、エステル化粗生成物 1 0 0 重量部に対して、炭化水素溶媒を 2 0 重量部、アルコール溶媒を 1 0 重量部添加）し、エステル化粗生成物の酸価の 1. 5 倍当量に相当する 1 0 % 水酸化カリウム

水溶液を加え、80°Cで30分間攪拌した。30分間静置して水層部を除去して脱酸工程を終了した。次いで、用いたエステル化粗生成物100重量部に対して20重量部のイオン交換水を入れて80°Cで30分間攪拌した後、30分間静置して水層部を排出した。排水のpHが中性になるまで水洗を5回繰り返し、エステル層を180°C、1kPaの条件下で減圧して溶媒を留去し、ろ過を行い、融点68.9°C、酸価0.4mg KOH/g、水酸基価3.4mg KOH/g、および色相(APHA)160の最終目的物935.2gを得た。脱酸処理に供したエステル化粗生成物に対する収率は93.5%であった。

10

(比較例13)

実施例13のエステル化粗生成物1000.0gに、シクロヘキサン20gを添加(すなわち、エステル化粗生成物100重量部に対して、炭化水素溶媒を2重量部添加)し、エステル化粗生成物の酸価の1.5倍当量に相当する10%水酸化カリウム水溶液を加え、80°Cで30分間攪拌した。30分間静置したがエステル層とアルカリ層とが分離せず、全体が乳化状態となり水層を除去できなかった。その後、エステル層を100°C、1kPaの条件下で減圧をして脱水、ろ過を行い、融点65.9°C、酸価0.9mg KOH/g、水酸基価3.4mg KOH/g、および色相(APHA)220の最終目的物967.1gを得た。脱酸処理に供したエステル化粗生成物に対する収率は96.7%であった。

(実施例14)

温度計、窒素導入管、攪拌機および冷却管を取り付けた3リットルの四つ口フラスコに、ジエチレングリコール400.0g(3.77mol)およびミリスチン酸1770.4g(7.76mol)を加え、窒素気流下220°C

で、反応により生じる水を留去しつつ15時間常圧で反応を行なった。このとき得られたエステル化粗生成物は2014.3 gであり、酸価は10.5 mg KOH/gであった。このエステル化粗生成物1000.0 gにノルマルヘプタン100 gおよびエタノール180 gを添加（すなわち、エステル化粗生成物100重量部に対して、炭化水素溶媒を10重量部、アルコール溶媒を18重量部添加）し、エステル化粗生成物の酸価の1.5倍当量に相当する量の10%水酸化カリウム水溶液を加え、70°Cで30分間攪拌した。30分間静置して水層部を除去して脱酸工程を終了した。次いで、用いたエステル化粗生成物100重量部に対して20重量部のイオン交換水を入れ70°Cで30分間攪拌した後、30分間静置して水層部を排出した。排水のpHが中性になるまで水洗を4回繰り返した。エステル層を180°C、1kPの条件下で減圧して溶媒を留去し、ろ過を行い、融点53.0°C、酸価0.12 mg KOH/g、水酸基価1.3 mg KOH/g、および色相（APHA）60の最終目的物であるエステルを936.2 g得た。脱酸処理に供したエステル化粗生成物に対する収率は93.6%であった。

(比較例14)

実施例14のエステル化粗生成物1000.0 gに対し、ガレオンアースV2（水澤化学工業（株））およびトミタAD300P（富田製薬（株））を各々10 gずつ加えて吸着処理した。吸着処理温度、圧力および時間は、それぞれ100°C、1 kP、および3時間とした。ろ過を行ない、融点50.3°C、酸価10.2 mg KOH/g、水酸基価1.3 mg KOH/g、および色相（APHA）90の最終目的物であるエステルを960.2 g得た。吸着に供したエステル化粗生成物に対する収率は96.0%であった。

以下の表1～3において、「分離時の状況」は、脱酸処理時のエステル層を水層との分離の状態を示す。○は分離が良好であり、乳化が起こらなかったことを示し、×は、分離が不良であり、または乳化が起きたことを示す。△は、油層と水層との間に乳化層が発生し、分層不良が起きたことを示す。—は、脱酸処理を行なわなかったことを示す。

5

表1

10

15

20

25

	エステルの原料	脱酸処理溶媒 (重量部) ^{a)}	分離時の状況	収率 (%)	融点 (°C)	エステルの物性 酸価 (mgKOH/g) (APHA)	色相	吸着処理
実施例1	ベンタエリスリトール ステアリン酸	トルエン(20) イソプロパノール(26)	○	95.2	77.3	0.07	50	—
比較例1	ベンタエリスリトール ステアリン酸	トルエン(2) 10%芒硝	×	90.3	75.1	0.35	90	—
実施例2	ベンタエリスリトール ハカルミチン酸	トルエン(8) イソプロパノール(10)	○	94.1	67.7	0.2	60	活性白土SA-1 活性アルミニウムDN-1
比較例2	ベンタエリスリトール ハカルミチン酸	イソプロパノール(10)	×	94.6	63.4	0.7	90	活性白土SA-1 活性アルミニウムDN-1
実施例3	トリメチロールブロハツ ラクリン酸	ヘペタン(5) エタノール(10)	○	90.2	28.0	0.2	50	活性白土SA-1 活性アルミニウムDN-1
比較例3	トリメチロールブロハツ ラクリン酸	メタノール(10)	△	84.3	24.5	0.4	90	活性白土SA-1 活性アルミニウムDN-1
実施例4	トリメチロールブロハツ ハカルミチン酸	クロベキサン(15) エタノール(10)	○	95.1	45.5	0.4	60	活性白土SA-1 キヨーワード500SH
比較例4	トリメチロールブロハツ ハカルミチン酸	クロベキサン(1.5) エタノール(10)	×	91.3	42.5	1.2	80	キヨーワード500SH
実施例5	トリメチロールブロハツ アラキシン酸メタノ	キシソ(10) イソプロパノール(10)	○	94.8	74.0	0.2	40	キヨーワード500SH
比較例5	トリメチロールメタノ アラキシン酸	—	—	96.5	68.2	8.9	140	キヨーワード500SH
実施例6	クリセリジ ラクリン酸	クロベキサン(5) イソプロパノール(10)	○	92.5	46.4	0.2	40	活性白土SA-1 活性アルミニウムDN-1
比較例6	クリセリジ ラクリン酸	10%芒硝	×	86.1	42.1	0.7	80	活性白土SA-1 活性アルミニウムDN-1

a) エステル化粗生成物100重量部に対する重量部

表2

10
15
20
25

	エステルの原料	脱酸処理溶媒 (重量部) ^{a)}	分離時 の状況	收率 (%)	エステルの物性			吸着処理
					融点 (°C)	酸価 (mgKOH/g)	色相 (APHA)	
実施例7	ジペンタエリスリトール パルミチン酸	シクロヘキサン(23) イタノール(12)	○	88.9	73.2	0.09	60	—
比較例7	ジペンタエリスリトール パルミチン酸	20%芒硝	×	84.3	71.8	0.60	100	—
実施例8	ベニルアルコール ベニン酸	トルエン(13)、ギセルン(6) シクロロバノール(3) イタノール(24)	○	95.4	73.0	0.08	55	—
比較例8	ベニルアルコール ベニン酸	—	—	97.3	70.1	8.4	90	ガレオニアースV2 ドミタAD300P
実施例9	ステアリルアルコール トリメリット酸	トルエン(10) イタノール(12)	○	94.3	68.2	0.3	55	活性白土SA-1 活性アルミニウムDN-1
比較例9	ステアリルアルコール トリメリット酸	—	—	96.8	65.4	9.9	100	活性白土SA-1 活性アルミニウムDN-1
実施例10	ラクリルアルコール テレフタル酸	トルエン(15) シクロロバノール(10)	○	93.6	68.2	0.2	70	活性炭白鷺C
比較例10	ラクリルアルコール テレフタル酸	トルエン(2)	×	95.0	66.4	0.8	150	活性炭白鷺C
実施例11	ラクリルアルコール テレフタル酸	トルエン(15) シクロロバノール(10)	○	95.2	68.1	0.4	140	—
比較例11	ラクリルアルコール テレフタル酸	トルエン(2)	×	96.2	66.2	0.9	250	—

a) エステル化粗生成物100重量部に対する重量部

3

5

10

15

20

25

	エステルの原料	脱酸処理溶媒 (重量部) ^{a)}	分離時 の状況	エステルの物性			吸着処理
				融点 (°C)	酸価 (mgKOH/g)	色相 (APHA)	
実施例12	1,4-ブンジオール ステアリン酸	シクロヘキサン(20) イターナル(10)	○	91.5	69.0	0.2	80 活性炭白濁C
比較例12	1,4-ブンジオール ステアリン酸	シクロヘキサン(2)	×	95.0	65.9	0.8	150 活性炭白濁C
実施例13	1,4-ブンジオール ステアリン酸	シクロヘキサン(20) イターナル(10)	○	93.5	68.9	0.4	160 —
比較例13	1,4-ブンジオール ステアリン酸	シクロヘキサン(2)	×	96.7	65.9	0.9	220 —
実施例14	ジエチレングリコール ミリスチン酸	n-ヘプタン(10) イターナル(18)	○	93.6	53.0	0.12	60 —
比較例14	ジエチレングリコール ミリスチン酸	—	-	96.0	50.3	10.2	90 ガレオニア-7V2 ドミタAD300P

a) エステル化粗生成物100重量部に対する重量部

上記実施例 1～14 および比較例 1～14 は、いずれも高融点エステルワックスを目的とした製造例を示す。実施例 1～14においては、いずれも脱酸処理時の分層状態は良好であり、酸価が低く、色相が良好であり、融点の高いエステルが得られた。一方、比較例 1～14においては、脱酸処理時に乳化したり分層不良が起こり、収率が低く、融点も低く、酸価が高く、そして色相不良であった。また、アルカリによる脱酸処理をせずに吸着処理のみを施したエステルは、融点が低く、酸価が高く、色相不良であった。

以下に示す実施例 15～28 のうち、実施例 15～17 および比較例 15～17 は、高品質の要求される作動油、圧延油、および切削油用エステルを目的とした製造例を示す。実施例 18～28 および比較例 18～28 は、いずれも高品質を要求される特殊グリース用エステル、冷凍機油用エステルを目的とした製造例を示す。

15 (実施例 15)

温度計、窒素導入管、攪拌機および冷却管を取り付けた 3 リットルの四つ口フラスコに、トリメチロールプロパン 280.0 g (2.09 mol) およびオレイン酸 1942.1 g (6.89 mol) を加え、窒素気流下 220°C で、反応により生じる水を留去しつつ 15 時間常圧で反応を行なった。このとき得られたエステル化粗生成物は 2088.3 g であり、酸価は 17.5 mg KOH/g であった。このエステル化粗生成物 1000.0 g にトルエン 200 g およびイソプロパノール 150 g を添加（すなわち、エステル化粗生成物 100 重量部に対して、炭化水素溶媒を 20 重量部、アルコール溶媒を 15 重量部添加）し、エステル化粗生成物の酸価の 1.5 倍当量に相当する量の 10% 水酸化カリウム水溶液を加え、70°C で 30 分間攪拌した。30 分間静置して水層部を除去して脱酸工程を終了した。次いで、用いたエステル

化粗生成物 100 重量部に対して 20 重量部のイオン交換水を入れて 90°C で 30 分間攪拌した後、30 分間静置して水層部を排出した。排水の pH が中性になるまで水洗を 4 回繰り返した。エステル層を 180°C、1 kPa の条件下で減圧して溶媒を留去した。次いで、ガレオニアース V 2 (水澤化学工業(株)) およびトミタ AD 300 P (富田製薬(株)) を各々 5 g ずつ入れて吸着処理を行なった。吸着処理温度、圧力および時間は、それぞれ 10 0°C、1 kPa、および 3 時間とした。次にろ過を行い、動粘度 (40°C) 6 4.2 mm²/s、流動点 -35°C、酸価 0.11 mg KOH/g、水酸基価 0.5 mg KOH/g、および色相 (APHA) 190 の最終目的物であるエステルを 911.7 g 得た。脱酸処理に供したエステル化粗生成物に対する収率は 91.2% であった。

本実施例の脱酸処理時の各条件、分離時の状況、および得られたエステルの収率および物性を表 2 に示す。後述の実施例 16~28 および比較例 15~28 の結果も併せて表 2 に示す。

15

(比較例 15)

実施例 15 のエステル化粗生成物 1000.0 g に対し、その酸価の 1.5 倍当量に相当する量の 10% 水酸化カリウム水溶液を加え、90°C で 30 分間攪拌した。30 分間静置したが、エステル層とアルカリ水層とが分離せず、全体が乳化状態となり水層を除去できなかった。そこで、20% 芒硝温水を 200 g 加え、90°C で 30 分間攪拌し、30 分間静置して水層部を廃棄した。次いで、用いたエステル化粗生成物 100 重量部に対して 20 重量部のイオン交換水を入れて 90°C で 30 分間攪拌した後、30 分間静置して水層部を排出した。排水の pH が中性になるまで水洗を 4 回繰り返した。エステル層を 90°C、1 kPa の条件下で減圧脱水した。次いで、ガレオニアース V 2 (水澤化学工業(株)) およびトミタ AD 300 P (富田製薬(株)) を

各々 5 g ずつ入れて吸着処理を行なった。吸着処理温度、圧力および時間は、それぞれ 100°C、1 kPa、および 3 時間とした。次にろ過を行い、動粘度 (40°C) 64.1 mm²/s、流動点 -35°C、酸価 0.20 mg KOH/g、水酸基価 0.5 mg KOH/g、および色相 (APHA) 450 の最終目的物であるエステルを 760.7 g 得た。脱酸処理に供したエステル化粗生成物に対する収率は 76.1 % であった。

(実施例 16)

10 温度計、窒素導入管、攪拌機および冷却管を取り付けた 3 リットルの 4 口フラスコに、トリメチロールプロパン 530.0 g (3.95 mol) およびカプリル酸 1843.0 g (12.80 mol) を加え、窒素気流下、220°C で反応水を留去しつつ常圧で反応を行い、水酸基価が 3 mg KOH/g 以下となった時点で反応を終了した。このとき得られたエステル化粗生成物は 2009.5 g であり、酸価は 1.5 mg KOH/g であった。

15 このエステル化粗生成物 1000.0 g にトルエン 150 g を添加 (すなわち、エステル化粗生成物 100 重量部に対して、炭化水素溶媒を 15 重量部添加) し、エステル化粗生成物の酸価の 1.5 倍当量に相当する 10% 水酸化カリウム水溶液を加え、70°C で 30 分間攪拌した。30 分間静置して水層部を除去して脱酸工程を終了した。次いで、用いたエステル化粗生成物 20 100 重量部に対して 20 重量部のイオン交換水を入れて 70°C で 30 分間攪拌した後、30 分間静置して水層部を排出した。排水の pH が中性になるまで水洗を 4 回繰り返し、エステル層を 180°C、1 kPa の条件下で減圧して溶媒を留去した。次いで、活性炭白鷺 C (武田薬品工業(株)) を 5 g 入れて吸着処理した。吸着処理温度、圧力および時間は、それぞれ 100°C、1 kPa、3 時間とした。ろ過を行い、動粘度 (40°C) 16.7 mm²/s、流動点 -50°C 以下、酸価 0.12 mg KOH/g、水酸基価 0.5 m

g KOH/g、および色相 (A P H A) 50 の最終目的物 915. 1 g を得た。脱酸処理に供したエステル化粗生成物に対する収率は 91. 5 % であった。

5 (比較例 16)

実施例 16 のエステル化粗生成物 1000. 0 g に、エステル化粗生成物の酸価の 1. 5 倍当量に相当する 10 % 水酸化カリウム水溶液を加え、90 °C で 30 分間攪拌した。30 分静置したが、エステル層とアルカリ水層の間に一部乳化層ができ、引き続き 30 分静置して水層部を排出した。排水の pH が中性になるまで水洗を 4 回繰り返し、エステル層を 100 °C、1 kPa の条件下で減圧をして脱水した。

次いで、活性炭白鷺 C (武田薬品工業 (株)) を 5 g 入れて吸着処理した。吸着処理温度、圧力および時間は、それぞれ 100 °C、1 kPa、3 時間とした。ろ過を行い、動粘度 (40 °C) 16. 7 mm²/s、流動点 -50 °C 以下、酸価 0. 16 mg KOH/g、水酸基価 0. 5 mg KOH/g、および色相 (A P H A) 60 の最終目的物 901. 2 g を得た。脱酸処理に供したエステル化粗生成物に対する収率は 90. 1 % であった。

(実施例 17)

20 温度計、窒素導入管、攪拌機および冷却管を取り付けた 3 リットルの 4 口フラスコに、トリメチロールプロパン 380. 0 g (2. 83 mol)、オレイン酸 1184. 4 g (4. 27 mol) およびダイマー酸 806. 6 g (1. 40 mol) を加え、窒素気流下、220 °C で反応水を留去しつつ常圧で反応し、12 時間反応した。このとき得られたエステル化粗生成物は 2203. 5 g であり、酸価は 3. 8 mg KOH/g であった。

このエステル化粗生成物 1000. 0 g にノルマルヘプタン 100 g を添

加（すなわち、エステル化粗生成物 100 重量部に対して、炭化水素溶媒を 10 重量部添加）し、エステル化粗生成物の酸価の 1.5 倍当量に相当する 10% 水酸化カリウム水溶液を加え、70°C で 30 分間攪拌した。30 分間静置して水層部を除去して脱酸工程を終了した。次いで、用いたエステル化粗生成物 100 重量部に対して 20 重量部のイオン交換水を入れて 70°C で 30 分間攪拌した後、30 分間静置して水層部を排出した。排水の pH が中性になるまで水洗を 4 回繰り返し、エステル層を 180°C、1 kPa の条件下で減圧して溶媒を留去した。次いで、キヨーワード 500 SH（協和化学工業（株））を 5 g 添加して吸着処理した。吸着処理温度、圧力および時間は、それぞれ、100°C、1 kPa、3 時間とした。ろ過を行い、動粘度（40°C）540.6 mm²/s、流動点 -35°C、酸価 0.6 mg KOH/g、水酸基価 15.5 mg KOH/g、および色相（APHA）210 の最終目的物 934.2 g を得た。脱酸処理に供したエステル化粗生成物に対する収率は 93.4 % であった。

15

(比較例 17)

実施例 17 のエステル化粗生成物 1000.0 g に、キヨーワード 500 SH（協和化学工業（株））を 5 g 添加して吸着処理した。吸着処理温度、圧力および時間は、それぞれ、100°C、1 kPa、3 時間とした。ろ過を行い、動粘度（40°C）521.2 mm²/s、流動点 -35°C、酸価 3.6 mg KOH/g、水酸基価 15.5 mg KOH/g、および色相（APHA）300 の最終目的物 989.1 g を得た。脱酸処理に供したエステル化粗生成物に対する収率は 98.9 % であった。

25

(実施例 18)

温度計、窒素導入管、攪拌機および冷却管を取り付けた 3 リットルの 4 つ

ロフラスコに、トリメチロールプロパン 800.0 g (5.96 mol) 、カプリル酸 1052.1 g (7.31 mol) 、カプリン酸 406.1 g (2.36 mol) およびアジピン酸 560.6 g (3.84 mol) を加え、窒素気流下、220°Cで反応水を留去しつつ常圧で反応を行い、12時間反応した。反応終了後、1 kPa の減圧下で未反応の脂肪酸を蒸留除去した。このとき得られたエステル化粗生成物は 2082.6 g であり、酸価は 5.5 mg KOH/g であった。

このエステル化粗生成物 1000.0 g にキシレン 200 g およびエタノール 50 g を添加（すなわち、エステル化粗生成物 100 重量部に対して、炭化水素溶媒を 20 重量部、アルコール溶媒を 5 重量部添加）し、エステル化粗生成物の酸価の 1.5 倍当量に相当する 10% 水酸化カリウム水溶液を加え、70°Cで 30 分間攪拌した。30 分間静置して水層部を除去して脱酸工程を終了した。次いで、用いたエステル化粗生成物 100 重量部に対して 20 重量部のイオン交換水を入れて 70°Cで 30 分間攪拌した後、30 分間静置して水層部を排出した。排水の pH が中性になるまで水洗を 4 回繰り返し、エステル層を 180°C、1 kPa の条件下で減圧して溶媒を留去し、ろ過を行い、動粘度 (40°C) 245.1 mm²/s、流動点 -32.5°C、酸価 0.5 mg KOH/g、水酸基価 20.2 mg KOH/g、および色相 (APHA) 80 の最終目的物 943.3 g を得た。脱酸処理に供したエステル化粗生成物に対する収率は 94.3 % であった。

(比較例 18)

実施例 18 のエステル化粗生成物 1000.0 g に、キシレン 20 g を添加（すなわち、エステル化粗生成物 100 重量部に対して、炭化水素溶媒を 2 重量部添加）し、エステル化粗生成物の酸価の 1.5 倍当量に相当する 10% 水酸化カリウム水溶液を加え、90°Cで 30 分間攪拌した。30 分間静

置したが、油層と水層が一部乳化し、10%芒硝温水を100g添加し、その後引き続き30分間静置して、水層部を排出した。排水のpHが中性になるまで水洗を4回繰り返し、エステル層を180°C、1kPaの条件下で減圧して溶媒を留去し、ろ過を行い、動粘度(40°C)240.0mm²/s、5 流動点-35.0°C、酸価0.8mgKOH/g、水酸基価20.2mgKOH/g、および色相(APHA)100の最終目的物919.2gを得た。脱酸処理に供したエステル化粗生成物に対する収率は91.9%であった。

(実施例19)

10 温度計、窒素導入管、攪拌機および冷却管を取り付けた3リットルの4つロフラスコに、ジペンタエリスリトール500.0g(1.97mol)、2-エチルヘキサン酸917.2g(6.37mol)、3,5,5-トリメチルヘキサン酸1000.0g(6.37mol)および酸化錫2.1gを加え、窒素気流下、220°Cで反応水を留去しつつ常圧で15時間反応した。反応終了後、1kPaの減圧下で未反応の脂肪酸を蒸留除去した。このとき得られたエステル化粗生成物は2020.9gであり、酸価は0.8mgKOH/gであった。

20 このエステル化粗生成物1000.0gにトルエン100gを添加(すなわち、エステル化粗生成物100重量部に対して、炭化水素溶媒を10重量部添加)し、エステル化粗生成物の酸価の1.5倍当量に相当する10%水酸化カリウム水溶液を加え、70°Cで30分間攪拌した。30分間静置して水層部を除去して脱酸工程を終了した。次いで、用いたエステル化粗生成物100重量部に対して20重量部のイオン交換水を入れて70°Cで30分間攪拌した後、30分間静置して水層部を排出した。排水のpHが中性になるまで水洗を4回繰り返し、エステル層を180°C、1kPaの条件下で減圧して溶媒を留去した。次いで、活性白土SA-1(日本活性白土(株))お

および活性アルミナDN-1A（（水澤化学工業（株））を各5g入れて吸着処理した。吸着処理温度、圧力および時間は、それぞれ100°C、1kPa、3時間とした。ろ過を行い、動粘度（40°C）227.6mm²/s、流動点-40°C、酸価0.01mgKOH/g、水酸基価0.1mgKOH/g、および色相（APHA）90の最終目的物926.1gを得た。脱酸処理に供したエステル化粗生成物に対する収率は92.6%であった。

（比較例19）

実施例19のエステル化粗生成物1000.0gに、トルエン20gを添加（すなわち、エステル化粗生成物100重量部に対して、炭化水素溶媒を2重量部添加）し、エステル化粗生成物の酸価の1.5倍当量に相当する10%水酸化カリウム水溶液を加え、90°Cで30分間攪拌した。30分間静置したが、油層と水層が一部乳化し、その後、引き続き30分間静置して水層部を排出した。排水のpHが中性になるまで水洗を4回繰り返し、エ斯特ル層を100°C、1kPaの条件下で減圧をして脱水した。次いで、活性白土SA-1（日本活性白土（株））および活性アルミナDN-1A（（水澤化学工業（株））を各10g入れて吸着処理した。吸着処理温度、圧力および時間は、それぞれ100°C、1kPa、3時間とした。ろ過を行い、動粘度（40°C）227.1mm²/s、流動点-40°C、酸価0.01mgKOH/g、水酸基価0.1mgKOH/gおよび色相（APHA）150の最終目的物884.2gを得た。脱酸処理に供したエステル化粗生成物に対する収率は88.4%であった。

（実施例20）

温度計、窒素導入管、攪拌機および冷却管を取り付けた3リットルの四つ口フラスコに、ジペンタエリスリトール520.0g（2.04mol）およ

び2-エチルヘキサン酸1943.4g(13.50mol)を加え、窒素気流下220°Cで、反応により生じる水を留去しつつ15時間常圧で反応を行なった。反応終了後、1kPaの減圧下で未反応の脂肪酸(2-エチルヘキサン酸)を蒸留除去した。

このとき得られたエステル化粗生成物は2048.2gであり、酸価は1.2mgKOH/gであった。このエステル化粗生成物1000.0gにトルエン200gを添加(すなわち、エステル化粗生成物100重量部に対して、炭化水素溶媒を20重量部添加)し、エステル化粗生成物の酸価の1.5倍当量に相当する量の10%水酸化ナトリウム水溶液を加え、70°Cで30分間攪拌した。30分間静置して水層部を除去して脱酸工程を終了した。次いで、用いたエステル化粗生成物100重量部に対して20重量部のイオン交換水を入れて90°Cで30分間攪拌した後、30分間静置して水層部を排出した。排水のpHが中性になるまで水洗を4回繰り返した。エステル層を180°C、1kPaの条件下で減圧して溶媒を留去した。次いで、ガレオンアースV2(水澤化学工業(株))およびトミタAD300P(富田製薬(株))を各々5gずつ加えて吸着処理を行なった。吸着処理温度、圧力および時間は、それぞれ100°C、1kPa、および3時間とした。次にろ過を行い、動粘度(40°C)143.6mgKOH/g、流動点-40°C、酸価0.01mgKOH/g、水酸基価0.4mgKOH/g、および色相(APHA)60の最終目的物であるエステルを949.3g得た。脱酸処理に供したエステル化粗生成物に対する収率は94.9%であった。

(比較例20)

実施例20のエステル化粗生成物1000.0gに、トルエン25gを添加(すなわち、エステル化粗生成物100重量部に対して、炭化水素溶媒を2.5重量部添加)し、さらにエステル化粗生成物の酸価の1.5倍当量に相当

する量の 10 % 水酸化カリウム水溶液を加え、90 °C で 30 分間攪拌した。30 分間静置したが、エステル層とアルカリ水層とが分離せず、全体が乳化状態となり水層を除去できなかった。そこで、10 % 芒硝温水を 250 g 加え、90 °C で 30 分間攪拌し、30 分間静置して水層部を廃棄した。次いで、
5 用いたエステル化粗生成物 100 重量部に対して 20 重量部のイオン交換水を入れて 90 °C で 30 分間攪拌した後、30 分間静置して水層部を排出した。排水の pH が中性になるまで水洗を 4 回繰り返した。エステル層を 180 °C、
1 kPa の条件下で減圧して溶媒を留去した。次いで、ガレオンアース V 2
10 (水澤化学工業(株)) およびトミタ AD 300 P (富田製薬(株)) を各々 5 g ずつ加えて吸着処理を行なった。吸着処理温度、圧力および時間は、それぞれ 100 °C、1 kPa、および 3 時間とした。次にろ過を行い、動粘度 (40 °C) 143.6 mm²/s、流動点 -40 °C、酸価 0.01 mg KOH/g、水酸基価 0.4 mg KOH/g、および色相 (APHA) 120 の最終目的物であるエステルを 863.0 g 得た。脱酸処理に供したエステル化粗生成物に対する収率は 86.3 % であった。
15

(実施例 21)

温度計、窒素導入管、攪拌機および冷却管を取り付けた 3 リットルの四つ口フラスコに、ネオペンチルグリコール 900.0 g (8.64 mol) 、n-ヘプタン酸 694.2 g (5.34 mol) およびアジピン酸 909.6 g (6.23 mol) を加え、窒素気流下 220 °C で、反応により生じる水を留去しつつ 15 時間常圧で反応を行なった。反応終了後、5 kPa の減圧下で未反応の脂肪酸 (n-ヘプタン酸およびアジピン酸) を蒸留除去した。このとき得られたエステル化粗生成物は 2083.2 g であり、酸価は 4.3 mg KOH/g であった。
20
25

このエステル化粗生成物 1000.0 g にキシレン 200 g を添加 (すなわ

ち、エステル化粗生成物 100 重量部に対して、炭化水素溶媒を 20 重量部添加) し、さらに、エステル化粗生成物の酸価の 1.5 倍当量に相当する量の 10% 水酸化カリウム水溶液を加え、70°C で 30 分間攪拌した。30 分間静置して水層部を除去して脱酸工程を終了した。次いで、用いたエステル化粗生成物 100 重量部に対して 20 重量部のイオン交換水を入れて 90°C で 30 分間攪拌した後、30 分間静置して水層部を排出した。排水の pH が中性になるまで水洗を 4 回繰り返した。エステル層を 180°C、1 kPa の条件下で減圧して溶媒を留去した。次いで、ガレオンアース V2 (水澤化学工業(株)) およびトミタ AD 300P (富田製薬(株)) を各々 5 g ずつ入れて吸着処理を行なった。吸着処理温度、圧力および時間は、それぞれ 100°C、1 kPa、および 3 時間とした。次にろ過を行い、動粘度 (40°C) 267.5 mm²/s、流動点 -50°C 以下、酸価 0.01 mg KOH/g、水酸基価 0.6 mg KOH/g、および色相 (APHA) 30 の最終目的物であるエステルを 956.5 g 得た。脱酸処理に供したエステル化粗生成物に対する収率は 95.7 % であった。

(比較例 21)

実施例 21 のエステル化粗生成物 1000.0 g に対し、その酸価の 1.5 倍当量に相当する量の 10% 水酸化カリウム水溶液を加え、90°C で 30 分間攪拌した。30 分間静置したが、エステル層とアルカリ水層と分離せず、全体が乳化状態となり水層を除去できなかった。そこで、10% 芒硝温水を 300 g 加え、90°C で 30 分間攪拌し、30 分間静置して水層部を廃棄した。次いで、用いたエステル化粗生成物 100 重量部に対して 20 重量部のイオン交換水を入れて 90°C で 30 分間攪拌した後、30 分間静置して水層部を排出した。排水の pH が中性になるまで水洗を 4 回繰り返した。エステル層を 90°C、1 kPa の条件下で減圧脱水した。次いで、ガレオンアース V

2 (水澤化学工業(株)) およびトミタAD300P(富田製薬(株))を各々5gずつ入れて吸着処理を行なった。吸着処理温度、圧力および時間は、それぞれ100°C、1kPa、および3時間とした。次にろ過を行い、動粘度(40°C)267.5mm²/s、流動点-50°C以下、酸価0.01mgKOH/g、水酸基価0.6mgKOH/g、および色相(APHA)70の最終目的物であるエステルを950.8g得た。脱酸処理に供したエステル化粗生成物に対する収率は95.1%であった。

(実施例22)

10 温度計、窒素導入管、攪拌機および冷却管を取り付けた3リットルの4つ口フラスコに、ネオペンチルグリコール610.0g(5.86mol)および2-エチルヘキサン酸1771.0g(12.30mol)を加え、窒素気流下、220°Cで反応水を留去しつつ常圧で反応し、水酸基価が3mgKOH/g以下となった時点で反応を終了した。反応終了後、1kPaの減圧下で未反応の脂肪酸を蒸留除去した。このとき得られたエステル化粗生成物は2026.8gであり、酸価は1.8mgKOH/gであった。

このエステル化粗生成物1000.0gにトルエン80gを添加(すなわち、エステル化粗生成物100重量部に対して、炭化水素溶媒を8重量部添加)し、エステル化粗生成物の酸価の1.5倍当量に相当する10%水酸化カリウム水溶液を加え、70°Cで30分間攪拌した。30分間静置して水層部を除去して脱酸工程を終了した。次いで、用いたエステル化粗生成物100重量部に対して20重量部のイオン交換水を入れて70°Cで30分間攪拌した後、30分間静置して水層部を排出した。排水のpHが中性になるまで水洗を4回繰り返し、エステル層を180°C、1kPaの条件下で減圧して溶媒を留去した。次いで、得られたエステルを、スミス式蒸留装置を用いて180°C、10~500Paで、流油量を4mL/minとして蒸留をし、

動粘度（40°C）7.4 mm²/s、流動点－50°C以下、酸価0.01 mg KOH/g以下、水酸基価0.1 mg KOH/g、および色相（A PH A）40の最終目的物825.1 gを得た。脱酸処理に供したエステル化粗生成物に対する収率は82.5%であった。

5

(比較例22)

実施例22のエステル化粗生成物1000.0 gに、エステル化粗生成物の酸価の1.5倍当量に相当する10%水酸化カリウム水溶液を加え、90°Cで30分間攪拌した。30分間静置したが、油層と水層が一部乳化し、その後、引き続き30分間静置して水層部を排出した。排水のpHが中性になるまで水洗を4回繰り返し、エステル層を100°C、1 kPaの条件下で減圧をして脱水した。次いで、得られたエステルを、スミス式蒸留装置を用いて180°C、10~500 Paで、流油量を4 mL/minとして蒸留をし、動粘度（40°C）7.4 mm²/s、流動点－50°C以下、酸価0.01 mg KOH/g以下、水酸基価0.1 mg KOH/gおよび色相（A PH A）50の最終目的物810.2 gを得た。脱酸処理に供したエステル化粗生成物に対する収率は81.0%であった。

(実施例23)

温度計、窒素導入管、攪拌機および冷却管を取り付けた3リットルの4つ口フラスコに、ネオペンチルグリコール610.0 g (5.86 mol) および2-エチルヘキサン酸1771.0 g (12.30 mol) を加え、窒素気流下、220°Cで反応水を留去しつつ常圧で反応し、水酸基価が3 mg KOH/g以下となった時点で反応を終了した。反応終了後、1 kPaの減圧下で未反応の脂肪酸を蒸留除去した。このとき得られたエステル化粗生成物は2026.8 gであり、酸価は1.8 mg KOH/gであった。

このエステル化粗生成物 1000.0 g にトルエン 80 g を添加（すなわち、エステル化粗生成物 100 重量部に対して、炭化水素溶媒を 8 重量部添加）し、エステル化粗生成物の酸価の 1.5 倍当量に相当する 10% 水酸化カリウム水溶液を加え、70°C で 30 分間攪拌した。30 分間静置して水層部を除去して脱酸工程を終了した。次いで、用いたエステル化粗生成物 100 重量部に対して 20 重量部のイオン交換水を入れて 70°C で 30 分間攪拌した後、30 分間静置して水層部を排出した。排水の pH が中性になるまで水洗を 4 回繰り返した。エステル層を 180°C、1 kPa の条件下で減圧して溶媒を留去した。次いで、キヨーワード 500 SH（協和化学工業（株））を 5 g 添加して吸着処理した。吸着処理温度、圧力および時間は、それぞれ、100°C、1 kPa、3 時間とした。動粘度 (40°C) 7.4 mm²/s、流動点 -50°C 以下、酸価 0.01 mg KOH/g 以下、水酸基価 0.1 mg KOH/g、および色相 (APHA) 50 の最終目的物 935.1 g を得た。脱酸処理に供したエステル化粗生成物に対する収率は 93.5% であった。

(比較例 23)

実施例 23 のエステル化粗生成物 1000.0 g に、エステル化粗生成物の酸価の 1.5 倍当量に相当する 10% 水酸化カリウム水溶液を加え、90°C で 30 分間攪拌した。30 分間静置したが油層と水層が一部乳化し、その後引き続き 30 分間静置して水層部を排出した。排水の pH が中性になるまで水洗を 4 回繰り返した。エステル層を 180°C、1 kPa の条件下で減圧をして溶媒を留去した。次いで、キヨーワード 500 SH（協和化学工業（株））を 5 g 添加して吸着処理した。吸着処理温度、圧力および時間は、それぞれ、100°C、1 kPa、3 時間とした。ろ過を行い、動粘度 (40°C) 7.4 mm²/s、流動点 -50°C 以下、酸価 0.01 mg KOH/

g 以下、水酸基価 0. 1 mg KOH/g、および色相 (A P H A) 60 の最終目的物 900. 2 g を得た。脱酸処理に供したエステル化粗生成物に対する収率は 90. 0 % であった。

5 (実施例 24)

温度計、窒素導入管、攪拌機および冷却管を取り付けた 3 リットルの 4 つ口フラスコに、ペンタエリスリトール 250. 0 g (1. 84 mol) 、2-エチルヘキサン酸 883. 0 g (6. 13 mol) 、3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸 962. 7 g (6. 13 mol) および次亜磷酸ナトリウム 1. 5 g (0. 01 mol) を加え、窒素気流下、220°Cで反応水を留去しつつ常圧で反応し、水酸基価が 3 mg KOH/g 以下となった時点で反応を終了した。反応終了後、1 kPa の減圧下で未反応の脂肪酸を蒸留除去した。このとき得られたエステル化粗生成物は 2051. 9 g であり、酸価は 1. 4 mg KOH/g であった。

15 このエステル化粗生成物 1000. 0 g にトルエン 100 g を添加（すなわち、エステル化粗生成物 100 重量部に対して、炭化水素溶媒を 10 重量部添加）し、エステル化粗生成物の酸価の 1. 5 倍当量に相当する 10% 水酸化カリウム水溶液を加え、70°Cで 30 分間攪拌した。30 分間静置して水層部を除去して脱酸工程を終了した。次いで、用いたエステル化粗生成物 20 100 重量部に対して 20 重量部のイオン交換水を入れて 70°Cで 30 分間攪拌した後、30 分間静置して水層部を排出した。排水の pH が中性になるまで水洗を 4 回繰り返し、エステル層を 180°C、1 kPa の条件下で減圧して溶媒を留去した。次いで、キヨーワード 500 SH (協和化学工業 (株)) を 5 g 添加して吸着処理した。吸着処理温度、圧力および時間は、それぞれ、100°C、1 kPa、3 時間とした。ろ過を行い、動粘度 (40°C) 69. 2 mm²/s、流動点 -40°C、酸価 0. 01 mg KOH/g、

水酸基価 0.5 mg KOH/g、および色相 (A P H A) 40 の最終目的物 925.1 g を得た。脱酸処理に供したエステル化粗生成物に対する収率は 92.5 % であった。

5 (比較例 24)

実施例 24 のエステル化粗生成物 1000.0 g に、エステル化粗生成物の酸価の 1.5 倍当量に相当する 10% 水酸化カリウム水溶液を加え、90°C で 30 分間攪拌した。30 分間静置したが、油層と水層が一部乳化し、その後、引き続き 30 分間静置して水層部を排出した。排水の pH が中性になるまで水洗を 4 回繰り返し、エステル層を 100°C、1 kPa の条件下で減圧をして脱水した。次いで、キヨーワード 500 SH (協和化学工業 (株)) を 5 g 添加して吸着処理した。吸着処理温度、圧力および時間は、それぞれ、100°C、1 kPa、3 時間とした。ろ過を行い、動粘度 (40°C) 69.2 mm²/s、流動点 -40°C、酸価 0.01 mg KOH/g、水酸基価 0.5 mg KOH/g、および色相 (A P H A) 60 の最終目的物 912.1 g を得た。脱酸処理に供したエステル化粗生成物に対する収率は 91.2 % であった。

(実施例 25)

20 温度計、窒素導入管、攪拌機および冷却管を取り付けた 3 リットルの 4 口フラスコに、ペンタエリスリトール 350.0 g (3.30 mol)、2-エチルヘキサン酸 1057.3 g (7.34 mol)、カプリル酸 797.9 g (5.54 mol)、カプリン酸 166.8 g (0.97 mol)、チタンテトライソプロポキシド 2.6 g および次亜磷酸ナトリウム 1.4 g (0.01 mol) を加え、窒素気流下、220°C で反応水を留去しつつ常圧で反応し、水酸基価が 3 mg KOH/g 以下となった時点で反応を終了し

た。反応終了後、1 kPa の減圧下で未反応の脂肪酸を蒸留除去した。このとき得られたエステル化粗生成物は 2009.4 g であり、酸価は 2.1 mg KOH/g であった。

このエステル化粗生成物 1000.0 g にシクロヘキサン 150 g を添加
5 (すなわち、エステル化粗生成物 100 重量部に対して、炭化水素溶媒を 1
5 重量部添加) し、エステル化粗生成物の酸価の 1.5 倍当量に相当する 1
0% 水酸化カリウム水溶液を加え、70°C で 30 分間攪拌した。30 分間静
置して水層部を除去して脱酸工程を終了した。次いで、用いたエステル化粗
生成物 100 重量部に対して 20 重量部のイオン交換水を入れて 70°C で 3
10 分間攪拌した後、30 分間静置して水層部を排出した。排水の pH が中性
になるまで水洗を 4 回繰り返し、エステル層を 180°C、1 kPa の条件下
で減圧して溶媒を留去した。次いで、活性白土 SA-1 (日本活性白土
15 (株)) および活性アルミナ DN-1A ((水澤化学工業(株)) を各 5 g
入れて吸着処理した。吸着処理温度、圧力および時間は、それぞれ 100°C、
1 kPa、3 時間とした。ろ過を行い、動粘度 (40°C) 33.4 mm²/
s、流動点 -40°C、酸価 0.11 mg KOH/g、水酸基価 2.1 mg K
OH/g、および色相 (APHA) 60 の最終目的物 915.0 g を得た。
脱酸処理に供したエステル化粗生成物に対する収率は 91.5 % であった。

20 (比較例 25)

実施例のエステル化粗生成物 1000.0 g に、エステル化粗生成物の酸
価の 1.5 倍当量に相当する 10% 水酸化カリウム水溶液を加え、90°C で
30 分間攪拌した。30 分間静置したが、油層と水層が一部乳化したため、
10% 芒硝温水を 250 g 加え、90°C で 30 分間攪拌した後、30 分間静
置して水層部を排出した。水洗を 4 回繰り返し、エステル層を 180°C、1
25 kPa の条件下で減圧して脱水した。次いで、活性白土 SA-1 (日本活性

白土（株）および活性アルミナDN-1A（（水澤化学工業（株））を各5g入れて吸着処理した。吸着処理温度、圧力および時間は、それぞれ100°C、1kPa、3時間とした。ろ過を行い、動粘度（40°C）33.4m²/s、流動点-40°C、酸価0.15mgKOH/g以下、水酸基価2.1mgKOH/g、および色相（APHA）70の最終目的物904.0gを得た。脱酸処理に供したエステル化粗生成物に対する収率は90.4%であった。

（実施例26）

10 温度計、窒素導入管、攪拌機および冷却管を取り付けた3リットルの四つ口フラスコに、ペンタエリスリトール400.0g（2.94mol）および3,5,5-トリメチルヘキサン酸2078.8g（13.16mol）を加え、窒素気流下220°Cで、反応により生じる水を留去しつつ15時間常圧で反応を行なった。反応終了後、1kPaの減圧下で未反応の脂肪酸を蒸留除去した。このとき得られたエステル化粗生成物は2040.2gであり、酸価は0.8mgKOH/gであった。

このエステル化粗生成物1000.0gにトルエン100gを添加（すなわち、エステル化粗生成物100重量部に対して、炭化水素溶媒を10重量部添加）し、エステル化粗生成物の酸価の1.5倍当量に相当する量の10%水酸化ナトリウム水溶液を加え、70°Cで30分間攪拌した。30分間静置して水層部を除去して脱酸工程を終了した。次いで、用いたエステル化粗生成物100重量部に対して20重量部のイオン交換水を入れて90°Cで30分間攪拌した後、30分間静置して水層部を排出した。排水のpHが中性になるまで水洗を4回繰り返した。エステル層を180°C、1kPaの条件下で減圧して溶媒を留去した。次いで、ガレオンアースV2（水澤化学工業（株））およびトミタAD300P（富田製薬（株））を各々5gずつ入れ

て吸着処理を行なった。吸着処理温度、圧力および時間は、それぞれ 10
0 °C、1 kPa、および 3 時間とした。次にろ過を行い、動粘度 (40 °C) 1
04.8 mm²/s、流動点 -20 °C、酸価 0.01 mg KOH/g、水酸基
価 0.8 mg KOH/g、および色相 (APHA) 35 の最終目的物である
5 エステルを 954.7 g 得た。脱酸処理に供したエ斯特化粗生成物に対する
収率は 95.5 % であった。

(比較例 26)

実施例 26 のエ斯特化粗生成物 1000.0 g に、トルエン 15 g を添
10 加（すなわち、エ斯特化粗生成物 100 重量部に対して、炭化水素溶媒を
1.5 重量部添加）し、エ斯特化粗生成物の酸価の 1.5 倍当量に相当する
量の 10 % 水酸化カリウム水溶液を加え、90 °C で 30 分間攪拌した。30
分間静置したが、エ斯特層とアルカリ水層とが分離せず、全体が乳化状態となり水層を除去できなかった。そこで、10 % 芒硝温水を 200 g 加え、
15 90 °C で 30 分間攪拌し、30 分間静置して水層部を廃棄した。次いで用いたエ斯特化粗生成物 100 重量部に対して 20 重量部のイオン交換水を入れて 90 °C で 30 分間攪拌した後、30 分間静置して水層部を排出した。排水の pH が中性になるまで水洗を 4 回繰り返した。エ斯特層を 180 °C、
1 kPa の条件下で減圧して溶媒を留去した。次いで、ガレオンアース V 2
20 (水澤化学工業(株)) およびトミタ AD 300 P (富田製薬(株)) を各々 5 g ずつ入れて吸着処理を行なった。吸着処理温度、圧力および時間は、それぞれ 100 °C、1 kPa、および 3 時間とした。次にろ過を行い、動粘度 (40 °C) 104.8 mm²/s、流動点 -20 °C、酸価 0.01 mg KOH/g、水酸基
価 0.8 mg KOH/g、および色相 (APHA) 60 の最終目的物であるエ斯特ルを 926.0 g 得た。脱酸処理に供したエ斯特化粗生成物に対する収率は 92.6 % であった。
25

(実施例 27)

温度計、窒素導入管、攪拌機および冷却管を取り付けた3リットルの4つ口フラスコに、2-エチルヘキサノール750.0 g (5.77 mol) およびステアリン酸1556.5 g (5.48 mol) を加え、窒素気流下、220°Cで反応水を留去しつつ常圧で10時間反応した。反応終了後、1 kPa の減圧下で未反応のアルコールを蒸留除去した。このとき得られたエステル化粗生成物は2144.1 g であり、酸価は0.8 mg KOH/g であった。

このエステル化粗生成物1000.0 g にトルエン100 g およびイソプロパノール100 g を添加（すなわち、エステル化粗生成物100重量部に対して、炭化水素溶媒を10重量部、アルコール溶媒を10重量部添加）し、エステル化粗生成物の酸価の1.5倍当量に相当する10%水酸化カリウム水溶液を加え、70°Cで30分間攪拌した。30分間静置して水層部を除去して脱酸工程を終了した。次いで、用いたエステル化粗生成物100重量部に対して20重量部のイオン交換水を入れて70°Cで30分間攪拌した後、30分間静置して水層部を排出した。排水のpHが中性になるまで水洗を4回繰り返し、エステル層を180°C、1 kPa の条件下で減圧して溶媒を留出した。次いで、得られたエステルを、スミス式蒸留装置を用いて200°C、10~500 Pa で、流油量を4 mL/min として蒸留をし、動粘度(40°C) 9.7 mm²/s、流動点5.0°C、酸化0.1 mg KOH/g、水酸基価0.1 mg KOH/g、および色相(APHA) 30の最終目的物825.2 gを得た。脱酸処理に供したエステル化粗生成物に対する収率は82.5%であった。

(比較例 27)

実施例 27 のエステル化粗生成物 1000.0 g を、スミス式蒸留装置を用いて 200°C、10~500 Pa で、流油量を 4 mL/min として蒸留をし、動粘度 (40°C) 7.4 mm²/s、動粘度 (40°C) 9.7 mm²/s、流動点 5.0°C、酸価 0.1 mg KOH/g、水酸基価 0.1 mg KOH/g、および色相 (APHA) 80 の最終目的物 764.2 g を得た。
脱酸処理に供したエステル化粗生成物に対する収率は 76.4 % であった。

(実施例 28)

温度計、窒素導入管、攪拌機および冷却管を取り付けた 3 リットルの 4 口フラスコに、2-エチルヘキサノール 750.0 g (5.77 mol) およびステアリン酸 1556.5 g (5.48 mol) を加え、窒素気流下、220°C で反応水を留去しつつ常圧で 10 時間反応した。反応終了後、1 kPa の減圧下で未反応のアルコールを蒸留除去した。このとき得られたエステル化粗生成物は 2144.1 g であり、酸価は 0.8 mg KOH/g であった。

このエステル化粗生成物 1000.0 g にトルエン 100 g およびイソプロパノール 100 g を添加（すなわち、エステル化粗生成物 100 重量部に対して、炭化水素溶媒を 10 重量部、アルコール溶媒を 10 重量部添加）し、エステル化粗生成物の酸価の 1.5 倍当量に相当する 10% 水酸化カリウム水溶液を加え、70°C で 30 分間攪拌した。30 分間静置して水層部を除去して脱酸工程を終了した。次いで、用いたエステル化粗生成物 100 重量部に対して 20 重量部のイオン交換水を入れて 70°C で 30 分間攪拌した後、30 分間静置して水層部を排出した。水洗は 4 回繰り返した。残ったエステル層を 180°C、1 kPa の条件下で減圧して溶媒を留去した。次いで、活性白土 SA-1 (日本活性白土 (株)) および活性アルミナ DN-1A ((水澤化学工業 (株)) を各 5 g 入れて吸着処理した。吸着処理温度、圧

力および時間は、それぞれ100°C、1kPa、3時間とした。ろ過を行い、動粘度(40°C)9.7mm²/s、流動点5.0°C、酸価0.1mgKOH/g、水酸基価0.1mgKOH/g、および色相(APHA)40の最終目的物934.3gを得た。脱酸処理に供したエステル化粗生成物に対する収率は93.4%であった。

5 (比較例28)

実施例28のエステル化粗生成物1000.0gに、活性白土SA-1(日本活性白土(株))および活性アルミナDN-1A((水澤化学工業(株)))を各5g入れて吸着処理した。吸着処理温度、圧力および時間は、それぞれ100°C、1kPa、3時間とした。ろ過を行い、動粘度(40°C)9.6mm²/s、流動点5.0°C、酸価0.7mgKOH/g、水酸基価0.1mgKOH/g、および色相(APHA)90の最終目的物968.2gを得た。脱酸処理に供したエステル化粗生成物に対する収率は96.8%であった。

以下に、実施例15～28および比較例15～28の結果を表4～6に示す。なお、表4～6において、「分離時の状況」は、脱酸処理時のエステル層を水層との分離の状態を示す。○は分離が良好であり、乳化が起こらなかったことを示し、×は、分離が不良であり、または乳化が起きたことを示す。△は、油層と水層との間に乳化層が発生し、分層不良が生じたことを示す。

20

15

5

25

10

第4

53

実験例	エステルの原料	脱酸處理溶媒 (重量部) ^{a)}	分離時 の状況	収率 (%)	エステルの物性			吸着処理
					動粘度(40°C) (mm ² /s)	酸価 (mgKOH/g)	色相 (APHA)	
15	トリメチロールプロパン オレイン酸	トルエン(20) ソアロハーツ(15)	○	91.2	64.2	0.11	190	ガレオンア-ズV2 ミタAD300P
比較例15	トリメチロールプロパン オレイン酸	20%芒硝	×	76.1	64.1	0.20	450	ガレオンア-ズV2 ミタAD300P
実験例16	トリメチロールプロパン カブリル酸	トルエン(15)	○	91.5	16.7	0.12	50	活性炭白鷺C
比較例16	トリメチロールプロパン カブリル酸	-	△	90.1	16.7	0.16	60	活性炭白鷺C
実験例17	トリメチロールプロパン オレイン酸、ダイマー酸	ノルマルペプタン(10)	○	93.4	540.6	0.6	210	キヨード500SH
比較例17	トリメチロールプロパン オレイン酸、ダイマー酸	-	-	98.9	521.2	3.6	300	キヨード500SH
実験例18	カブリル酸、カブリソ酸 アジピン酸	キシレン(20) エタノール(5)	○	94.3	245.1	0.5	80	-
比較例18	トリメチロールプロパン カブリル酸、カブリソ酸 アジピン酸	キシレン(2) 10%芒硝	△	91.9	240.0	0.8	100	-
実験例19	ジベンタリスリトリール 2-イチルヘキサン酸 3,5,5-トリメチルヘキサン酸	トルエン(10)	○	92.6	227.6	0.01	90	活性白土SA-1 活性アルミナDN-1
比較例19	ジベンタリスリトリール 2-イチルヘキサン酸 3,5,5-トリメチルヘキサン酸	トルエン(2)	△	88.4	227.1	0.01	150	活性白土SA-1 活性アルミナDN-1

a) エステル化粗生成物100重量部に対する重量部

5

10

15

20

25

	エステルの原料 (重量部) ^{a)}	脱酸処理溶媒	分離時 の状況	収率 (%)	エステルの物性		吸着処理
					動粘度(40°C) (mm ² /s)	酸価 (mgKOH/g)	
実施例20	ジベンタエリスリトリール 2-エチルヘキサン酸	トルエン(20)	○	94.9	143.6	0.01	60 ガレオニア-ZV2 トミタAD300P
比較例20	ジベンタエリスリトリール 2-エチルヘキサン酸 10%芒硝	トルエン(2.5)	×	86.3	143.6	0.01	120 ガレオニア-ZV2 トミタAD300P
実施例21	ネオベンチルグリコール n-ヘプタン酸 アシヒン酸	キシン(20)	○	95.7	267.5	0.01	30 ガレオニア-ZV2 トミタAD300P
比較例21	n-ヘプタン酸 アシヒン酸	10%芒硝	×	95.1	267.5	0.01	70 ガレオニア-ZV2 トミタAD300P
実施例22	ネオベンチルグリコール 2-エチルヘキサン酸	トルエン(8)	○	82.5	7.4	0.01	—
比較例22	ネオベンチルグリコール 2-エチルヘキサン酸 2-エチルヘキサン酸	—	△	81.0	7.4	0.01	40 —
実施例23	ネオベンチルグリコール 2-エチルヘキサン酸	トルエン(8)	○	93.5	7.4	0.01	50 キヨーワート500SH
比較例23	ネオベンチルグリコール 2-エチルヘキサン酸 2-エチルヘキサン酸	—	△	90.0	7.4	0.01	60 キヨーワート500SH
実施例24	ベンタエリスリトリール 3,5,5-トリメチルヘキサン酸	トルエン(10)	○	92.5	69.2	0.01	40 キヨーワート500SH
比較例24	ベンタエリスリトリール 3,5,5-トリメチルヘキサン酸 3,5,5-トリメチルヘキサン酸	—	△	91.2	69.2	0.01	60 キヨーワート500SH

a) エステル化粗生成物100重量部に対する重量部

表 6

10
15
20
25

	エステルの原料	脱酸處理溶媒 (重量部) ^{a)}	分離時 の状況	収率 (%)	動粘度(40°C) (mm ² /s)	エステルの物性 酸価 (mgKOH/g)	色相 (APHA)	吸着処理
実施例25	ベンタエリスリトール 2-エチルヘキサン酸 カプリル酸、カプリン酸	シクロヘキサン(15)	○	91.5	69.2	0.11	60	活性白土SA-1 活性アルミナDN-1
比較例25	ベンタエリスリトール 2-エチルヘキサン酸 カプリル酸、カプリン酸	10%芒硝	△	90.4	33.4	0.15	70	活性白土SA-1 活性アルミナDN-1
実施例26	ベンタエリスリトール 3,5,5-トリメチルヘキサン酸	トルエン(10)	○	95.5	104.8	0.01	35	ガレオゾニアスV2 ミタAD300P
比較例26	ベンタエリスリトール 3,5,5-トリメチルヘキサン酸	トルエン(1.5)	×	92.6	104.8	0.01	60	ガレオゾニアスV2 ミタAD300P
実施例27	2-エチルヘキサノール ステアリン酸	トルエン(10)	○	82.5	9.7	0.1	30	—
比較例27	2-エチルヘキサノール ステアリン酸	イソプロパノール(10)	—	76.4	9.7	0.1	80	—
実施例28	2-エチルヘキサノール ステアリン酸	トルエン(10)	○	93.4	9.7	0.1	40	活性白土SA-1 活性アルミナDN-1
比較例28	2-エチルヘキサノール ステアリン酸	イソプロパノール(10)	—	96.8	9.6	0.7	90	活性白土SA-1 活性アルミナDN-1

a) エステル化粗生成物100重量部に対する重量部

実施例15～28は、いずれも脱酸処理時の分層状態は良好であり、酸価が低く、色相も良好なエステルが得られた。これに対して、比較例15～28においては、脱酸処理時に乳化したり、または、油層と水層との間に乳化層が発生し、分層不良を起こした。

5

エステルの評価（実施例19～24および比較例19～24）

実施例19～24および比較例19～24で得られたエステルについて、シールドチューブ試験を行うことにより、該エステルの熱安定性を評価した。さらに、エステル中に溶解している導電性不純物を調べるため、該エステル
10 の体積抵抗率を測定した。これらの試験方法を下記に示す。

（a）シールドチューブ試験

ガラス管に、あらかじめ水分濃度を1,000 ppmに調整したエステル
10 g、フロンR-407C（重量比は、フロンR-134a：フロンR-
125：フロンR-32=52:25:23）5 g および長さ10 mmの鉄
15 片、銅片、およびアルミ片を各1枚ずつ入れて、封止し密閉した。これを、
175°Cで14日間加熱した後、基油であるエステルについて酸価および色
相（A P H A）を調べ、試験前と比較した。

（b）電気絶縁性

25°Cにおけるエステルの体積抵抗率（J I S C 2101）を測定した。
20 上記各試験の測定結果を表7に示す。

表 7

	(a) シールドチューブ試験				(b) 体積抵抗率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	
	酸価(mgKOH/g)		色相(APHA)			
	試験前	試験後	試験前	試験後		
実施例19	0.01	0.02	.90	100	6.4×10^{14}	
比較例19	0.01	0.06	150	210	3.9×10^{14}	
実施例20	0.01	0.02	60	80	5.8×10^{14}	
比較例20	0.01	0.12	120	190	3.3×10^{12}	
実施例21	0.01	1.2	30	90	2.6×10^{13}	
比較例21	0.01	3.9	70	270	8.2×10^{12}	
実施例22	0.01	0.02	40	60	2.4×10^{13}	
比較例22	0.01	0.03	50	70	1.1×10^{13}	
実施例23	0.01	0.5	50	70	2.2×10^{13}	
比較例23	0.01	0.9	60	80	1.0×10^{13}	
実施例24	0.01	0.01	40	50	4.6×10^{14}	
比較例24	0.01	0.08	60	100	2.3×10^{14}	

5
10
15

シールドチューブ試験の結果から、実施例19～24のエステルは、試験後における酸価の上昇および色相(APHA)の上昇が低く抑えられており、熱安定性に優れていることが明らかである。さらに、エステルの体積抵抗率が高いため、該エステル中の導電性不純物の含有量が少ないことがわかる。

産業上の利用可能性

本発明のエステルの製造方法によれば、アルコールとカルボン酸との反応によって得られるエステル化粗生成物を、分層不良や乳化を引き起こすことなく脱酸処理することが可能であり、高品質のエステルを高収率で製造することができる。

本発明の製造方法は、種々のタイプのエステルの製造に用いられる。例えば、本発明により得られる高融点のワックスエステルは、低揮発性物質の含有量が少なく、シャープメルトの融解特性を示すため、トナー用の離型剤などに有効に使用することができる。本発明により得られる常温で液体の高粘度エステルは、熱安定性および電気絶縁性に優れる。そのため、冷凍機油お

および特殊グリース油用の潤滑剤などとして、高いレベルの熱安定性および電気絶縁性が要求される用途に有効に使用することができる。

請求の範囲

1. アルコールとカルボン酸との反応によってエステル化粗生成物を得る工程；および

5 該エステル化粗生成物 100 重量部に対して、5～100 重量部の炭化水素溶媒を添加し、アルカリ水溶液を用いて脱酸する工程；
を包含するエステルの製造方法。

10 2. 前記炭化水素溶媒に加えてさらに炭素数 1～3 のアルコール溶媒を、前記エステル化粗生成物 100 重量部に対して 3～50 重量部の割合で添加した後、前記アルカリ水溶液を用いた脱酸を行なうことを包含する、請求項 1 に記載のエステルの製造方法。

15 3. 前記炭化水素溶媒が、トルエン、キシレン、シクロヘキサンおよびノルマルヘプタンでなる群から選択される少なくとも 1 種である、請求項 1 または 2 に記載のエステルの製造方法。

20 4. 前記エステルの融点が 50～100°C である、請求項 1 から 3 のいずれかに記載のエステルの製造方法。

5. 前記エステルの 40°C における動粘度が 60～50, 000 mm²/s である、請求項 1 から 3 のいずれかに記載のエステルの製造方法。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/07861

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C07C67/58, 67/08, 69/22, 69/44, 69/58 // C10M105/32, C10N40:30

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C07C67/58, 67/08, 69/22, 69/44, 69/58, C10M105/32, C10N40:30

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 1-207258 A (Japanese Res. & Dev. Assoc Bio Reactor System Food Ind.), 21 August, 1989 (21.08.89) (Family: none)	1-3 4, 5
A	JP 11-322697 A (Sumika Fine Chem. K.K.), 24 November, 1999 (24.11.99) (Family: none)	1-5
Y	JP 55-147243 A (NOF Corporation), 17 November, 1980 (17.11.80) (Family: none)	4
Y	JP 9-13063 A (Kao Corporation), 14 January, 1997 (14.01.97) (Family: none)	5

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

"A"	Special categories of cited documents: document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E"	earlier document but published on or after the international filing date	"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&"	document member of the same patent family
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		

Date of the actual completion of the international search
29 November, 2001 (29.11.01)Date of mailing of the international search report
11 December, 2001 (11.12.01)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP01/07861

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int. C1' C07C67/58, 67/08, 69/22, 69/44, 69/58//C10M105/32,
C10N40:30

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. C1' C07C67/58, 67/08, 69/22, 69/44, 69/58, C10M105/32,
C10N40:30

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 1-207258 A(食品産業バイオリアクターシステム技術研究組合) 21.8月.1989(21.08.89)(ファミリーなし)	1-3
Y		4, 5
A	JP 11-322697 A(住化ファインケム株式会社)24.11月.1999(24.11. 99)(ファミリーなし)	1-5
Y	JP 55-147243 A(日本油脂株式会社)17.11月.1980(17.11.80) (ファミリーなし)	4

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示す
もの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日
以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行
日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する
文献(理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって
出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論
の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明
の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以
上の文献との、当業者にとって自明である組合せに
よって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

29.11.01

国際調査報告の発送日

11.12.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官(権限のある職員)

穴吹智子



4H 8413

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

C (続き) 関連すると認められる文献		関連する請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
Y	JP 9-13063 A(花王株式会社)14.1月.1997(14.01.97) (ファミリーなし)	5